KUNSTSTOFFE

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von

Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich-Helfenberg** (Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pilnikau i. B.), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. Arthur **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Spandau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Frankfurt a. M.), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten

herausgegeben von

Dr. Richard Escales.

4. Jahrgang.

München 1914
J. F. Lehmann's Verlag.

Photo Offset Reproduction
JOHNSON REPRINT CORPORATION
NEW YORK

Printed in the United States of America

The Murray Printing Company, Cambridge, Massachusetts

INHALTS-VERZEICHNIS.

I. Originalarbeiten.

II. Namen-Register.

(Die fett gedruckten Ziffern bedeuten Originalarbeiten, die mit Sternchen (*) bezeichneten bedeuten Patente.)

III. Sach-Register.

(Die fett gedruckten Ziffern bedeuten Originalarbeiten, die mit Sternchen (*) bezeichneten bedeuten Patente.)

IV. Patent-Berichte.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

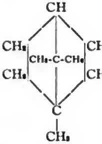
mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. Januar 1914 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.-, Ausl. M. 22.-, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redakt. an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bez. sow. für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München S.-W. 2, Paul Heyse-Str. 26. | 4. Jahrgang Nr. 1

Die Verfahren zur Herstellung von Kampfer auf synthetischem Wege.

Von Dr. Oskar Kausch-Berlin.

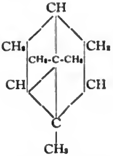
Der Kampfer (gewöhnlicher oder Japankampfer im Gegensatz zum Borneokampfer oder Borneol), dem die Formel $C_{10}H_{16}O$ und die Konstitution



zukommt findet bekanntlich u. a. bei der Herstellung von Zelluloid in großen Mengen Verwendung. Der Kampfer kommt in der Natur im Kampferbaum (Laurus camphora, Cinnamomum camphora Fr. Nees et Erbam) vor und wird aus diesem isoliert.

Es gibt nun, wie die folgende Tabelle zeigt, eine stattliche Reihe von Verfahren, den Kampfer auch auf synthetischem Wege herzustellen.

Früher wurde das aus Pinen ($C_{10}H_{16}$):



bezw. aus Terpentinöl

durch Anlagerung von Salzsäure gewonnene Pinenchlorhydrat seiner dem Kampfer ähnlichen Eigenschaften wegen als „künstlicher Kampfer“ bezeichnet. Der Vollständigkeit halber seien hier auch die diesbezüglichen Verfahren angegeben.

Erfinder	Literatur	Verfahren
Kindt	Trommsd. Journ. d. Pharm., 11. II. (1803), S. 132	Unverdünntes Terpentinöl mit trockener Salzsäure behandelt = $C_{10}H_{16}HCl$ = künstl. Kampfer.
Oppermann	Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie 22, 199	Unverdünntes Pinen wird mit Salzsäure behandelt = $C_{10}H_{16}HCl$ = künstl. Kampfer.
Blanchet und Sell	Annalen der Chemie 6, S. 259	„
Dumas	Annalen der Chemie 9, S. 56	„
Berthelot	Comptes rendus 35, 376	Terpentinöl mit Salzsäure behandelt = $C_{10}H_{16}HCl$ (künstl. Kampfer) und $C_{10}H_{16}\cdot 2\cdot HCl$.
Deville	Annales de chim. et phys. II. 75, 37, Annalen der Chemie 37, S. 176	Salzsäure wird auf Terpentinöl zur Einwirkung gebracht = $C_{10}H_{16}HCl$ (künstl. Kampfer).

Im folgenden sei nun eine Uebersicht über die zur Herstellung des eigentlichen Kampfer = $C_{10}H_{16}O$ bekannten Verfahren gegeben.

1. Herstellungsverfahren, die von Terpentinöl oder Pinen ausgehen.

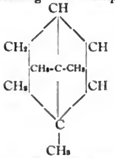
Erfinder bezw. Patentinhaber	Literatur	Verfahren
Tardy	Journ. Pharm. [6] 20, S. 57/58	Man läßt Salizylsäure auf Terpentinöl einwirken, verseift den gebildeten Ester und oxydiert das erhaltene Borneol = Kampfer.
Schmidt	Chem. Industrie Bd. 29, (1906) S. 241/244	Terpentinöl wird mit Salzsäure, Oxalsäure oder Salizylsäure behandelt = Kampfer.
Kingzett C. F. u. Zingler M.	Brit. Patent Nr. 274/1876	Terpentin wird mit Luft in Gegenwart von Wasser oxydiert = Lösung, die Kampfer enthält.
Horn W. W.	Brit. Patent Nr. 21 294/1896	Terpentin wird mit Ozon behandelt = Kampfer.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Literatur	Verfahren
James Charles Richardson in London	Brit. Patent Nr. 18297/1895	Man läßt auf Terpentin oder einen ähnlichen Kohlenwasserstoff Salzsäure u. Luft bei etwa 100° F einwirken und behandelt die erhaltenen Kristalle in der Hitze mit Dampf und einem Oxydationsmittel (Permanganat). Es destilliert Kampfer.
Mc. Kenna H. B. Richardson	Brit. Patent Nr. 3365/1896 Brit. Patent Nr. 3555/1896	Man läßt Salzsäure auf amerikanisches Terpentinöl einwirken, dann Luft oder Sauerstoff u. Alkali und hierauf destilliert man = Kampfer.
John Edward Tenison Woods in Brixton (Surrey)	Franz. Patent Nr. 14328/1897	Amerikanisches oder ein anderes Terpentinöl wird mit Salzsäuregas behandelt; die erhaltenen Kristalle werden mit Alkali neutralisiert und dann mit überhitztem Dampf und Luft in Gegenwart eines Oxydationsmittels destilliert. Das Rohprodukt wird in folgender Weise behandelt. Erst wird es gereinigt, dann geschmolzen und während des Abkühlens der Einwirkung eines erregten Elektromagneten ausgesetzt = Kampher.
Tom Bird in London	Brit. Patent Nr. 18698/1897	Dadylhydrochlorid ($C_{10}H_{16}HCl$) wird in einem geeigneten Elektrolyten (Wasser, Alkalilösung o. dgl.) elektrolysiert = Kampfer.
Oskar Nagel in Wien	Amerik. Patent Nr. 582221	Man sättigt wasserfreies Terpentin mit Salzsäuregas und behandelt die so erhaltenen Kristalle ($C_{10}H_{16}HCl$) mit Kalk, worauf man mit Hilfe von Salpetersäure, Chromsäure, Ozon usw. das entchlorte Produkt oxydiert = Kampher.
The Ampère Electro-Chemical Company in Jersey-City	D. R.-Patent Nr. 134553 (13. IX. 1900), französisches Patent Nr. 303812	Auf wasserfreies Pinen (Terpentin) läßt man wasserfreie Oxalsäure bei Temperaturen über 100° C (120—130° C) einwirken, wobei ein hauptsächlich aus Kampfer, sowie dem Ameisensäure- und Oxalsäureester eines Terpenalkohols bestehendes Gemisch erzeugt wird, aus dem der Kampfer durch fraktionierte Destillation am besten im Vakuum isoliert werden kann. Das genannte Gemisch kann auch mit einer Base (Kalk) behandelt und dann zwecks Abscheidung des Kampfers und Borneols destilliert werden. Auch kann das Gemisch aus Borneol und Kampfer zu Kampfer oxydiert werden.
James Charles Richardson in London	Brit. Patent Nr. 5549/1904	Pinenhydrochlorid ($C_{10}H_{17}Cl$) wird mit einem Alkali-od. Erdalkalioxalat, -formiat o. dgl. und Alkalihydroxyd, sowie Alkohol etwa 10 Stunden lang in einem Autoklaven auf 120° C erhitzt, dann der Alkohol auf dem Wasserbad abdestilliert und hierauf wird der Rückstand gesäuert und destilliert; das resultierende Borneol wird oxydiert = Kampfer.
André Dubosc und Oscar Piquet	Franz. Patent Nr. 349852	Französisches Terpentin ($C_{10}H_{16}$) wird mit Salzsäuregas in $C_{10}H_{16}HCl$ übergeführt, dieses durch Schmelzen mit einem Formiat oder Biformiat in Kampferformylester übergeführt. Letzterer wird verseift in Borneol übergeführt und letzteres mit Chromsäure zu Kampfer oxydiert.
Olivier Louis André Dubosc	Franz. Patent Nr. 361333	Terpene der Formel $C_{10}H_{16}$ werden mit Säurehydraten, Metallen, Legierungen, Amalgamen, Oxydationsmitteln und Hitze behandelt = Kampfer.
Adhémar Sauvage	Franz. Patent Nr. 389092	Terpentin wird mit trocknem Salzsäuregas behandelt, und das schließlich erhaltene Kamphen wird mit Kaliumpersulfat zu Kampfer oxydiert.
George Auguste Le Roy	Franz. Patent Nr. 392192	Halogene, insbes. Chlor läßt man bei niedriger Temperatur auf Terpentin und dann läßt man ein Entchlorungsmittel (ein Metallhydrat) darauf einwirken = Kampfer.
Achille Mayer	Franz. Patent Nr. 393504	Pinenchlorhydrat wird in Gegenwart einer Säure der Fettsäurereihe mit Erdalkalioxyden in Kampfer übergeführt.
Henri du Boistesselier und Joseph Verny	Franz. Patent Nr. 406005	Auf ein Gemisch von Pinen und Benzol läßt man Wasserstoffsuperoxyd oder Alkalipersulfat einwirken = Kampfer.

2. Herstellungsverfahren, die von Baldrian-, Salvei- oder Sassafrasöl oder von Bernstein ausgehen:

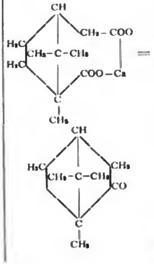
Erfinder	Literatur	Verfahren
Rohieder	Annalen der Chemie 44, S. 1	Baldrianöl und Salveiöl werden mit Salpetersäure zu Kampfer oxydiert.
Faltin	Annalen der Chemie 87, S. 376	Sassafrasöl wird durch Chlor in Kampfer übergeführt.
Döpping	Annalen der Chemie 49, S. 350	Bernstein wird mit Salpetersäure zu Kampfer oxydiert.

3. Verfahren zur Herstellung von Kampfer, die vom Kamphen $C_{10}H_{16}$:



Dicampfer, Kampfersäure usw. ausgehen:

Erfinder bezw. Patentinhaber	Literatur	Verfahren
Berthelot	Annalen der Chemie 110, S. 367	Kamphen wird mit Platinmohr oxydiert = Kampfer.
Berthelot	Annalen der Chemie 110, S. 367	Kamphen wird mit Chromsäure oxydiert = Kampfer.

Erfinder oder Patentinhaber	Literatur	Verfahren
Riban	Bull. de la société chimique de Paris II, **24**, S. 17	Oxydation des Kamphens durch Chromsäuregemisch = Kampfer.
Horn, W. W.	Brit. Patent Nr. 11294/1890	Kamphen wird mit Ozon behandelt = Kampher.
Louis Nordheim in Hamburg	D. R. Patent Nr. 64180 (23. XII. 90.)	Man läßt Ozon auf Kamphen ($C_{10}H_{16}$) einwirken, wodurch dieses in Kampher ($C_{10}H_{16}O$) übergeht.
Olivier Louis André Dubosc I. Rouen (Frankreich)	Brit. Patent Nr. 8260 A/1906 u. 8356 A/1906	Kamphen wird mittels eines wässerigen Gemisches von Chromsäure und einer Mineralsäure mit einem Peroxyd, Persalz oder einem Gemisch von Permanganat mit einem Peroxyd oder Persalz bei einer Temperatur von 180° C oxydiert = Kampfer.
	O. R. A. L. [5] 6. 146	Dicampher wird in Toluol gelöst und mit Natrium behandelt = Kampfer.
Forster	Journal of the chemical society **79**, S. 651	1. Aminokampfer wird mit Essigsäureanhydrid erhitzt = Kampfer.
Forster	Journal of the chemical society **79**, S. 652	Man gießt eine Lösung von 1-Hydroxy-Kampfer(1g) in Vitriolöl (10 ccm) in Wasser = Kampfer.
Blanc	Comptes rendus **144**, S. 1356—1358	Homokampfersäure wird im Gemisch mit Essigsäureanhydrid destilliert = Kampfer.
Wallach	Nachr. K. Ges. Wiss. zu Göttingen	Nopinon ($C_9H_{14}O$) wird mit Bromessigester in Gegenwart von Zink behandelt, der entstehende Nopinolessigester wird verseift und die erhaltene Nopinolessigsäure wird mit Essigsäureanhydrid behandelt u. trokken destilliert, es entsteht β-Pinen, das mit Salzsäure in Bornychlorid übergeführt wird. Aus diesem entsteht durch Abspaltung von Salzsäure Kamphen, aus diesem durch Hydratation Isoborneol, das oxydiert wird = Kampfer.
Haller	Bull. de la société chimique de Paris III, **15**, 324	Homokampfersaurer Kalk wird im Kohlensäurestrom destilliert = Kampfer:
Bredt und v. Rosenberg	Annalen der Chemie **289**, 5	
Gustav Komppa	Ber. der Deutsch. Chem. Ges. **41**, 4470 bis 4474	(Racem) Kampfersäure wird anhydrisiert, mit Natrium und absolutem Alkohol sowie Cyankalium behandelt = r-Cyancampholsäure; diese wird verseift = r-Homokampfersäure; diese wird mit Kalziumhydroxyd und Wasser zusammengerieben, verdampft und trocken destilliert = Kampfer.

4. Verfahren, die vom Borneol oder Isoborneol ($C_{10}H_{17}OH$) ausgehen:

Erfinder bezw. Patentinhaber	Literatur	Verfahren
Pelouze	Annalen der Chemie **40**. S. 328	Oxydation von Borneokampfer (Borneol) durch Salpetersäure = Kampfer.
Baubigny, Montgolfier und Haller	Bull. de la soc. chimique de Paris 10 (1868) S. 110 und 210; Comptes rendus **83**. S. 341; Annales de chim. et phys. VI. **27**. (1892) S. 392; Comptes rendus **109**. S. 187	Camphol instable bezw. Isocamphol oxydiert mit einem sauren Oxydationsmittel = Kampfer.
Bertram und Walbaum	Journal für praktische Chemie II. **49**. S. 8	Durch Kochen mit Salpetersäure oder Chromsäure in der Kälte wird das Isoborneol (in Eisessiglösung) zu einem Keton $C_{10}H_{16}O$ oxydiert = gew. Laurleenkampfer
Schrötter	Monatshefte für Chemie 1881. 224—231	Azetborneol mit Chromsäure oxydiert = Kampfer.
Haller	Comptes rendus Bd. 130 S. 690	Einwirkenlassen von Benzaldehyd auf Borneolnatrium = Benzilidenkampfer.
Semmler	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **33**. (1900) S. 3430	Isoborneol wird in Eisessig mit fein gepulvertem Kaliumpermanganat oxydiert = Kampfer.
Montgolfier	Ann. chim. et phys. [5] **14**. S. 29	Links-Borneol wird zu r-Kampfer oxydiert.
Golubew	Journ. russ. phys. chem. Gesellschaft **36**. 1096—1108	Borneol aus Pichtaöl wird mit Salpetersäure (Spez. Gew. 1,4), Chromsäure oder Kaliumbichromat oxydiert = l-Kampfer.
Majewski	Inaugural-Dissertation Leipzig 1898 S. 40	Isoborneol wird mit Permanganat ohne Zusatz von Säure oxydiert = Kampfer.
Hesse, Tschugajeff	Berichte der Deutschen Chem. Ges. XXXIX. 1906 S. 1144. Chem. Ztg. 1902 S. 1224	Borneol mit konz. reiner Salpetersäure behandelt = Kampfer.
Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering in Berlin	D. R.-Patent Nr. 157590 (8. 10. 1903), franz. Patent Nr. 341513, brit. Patent Nr. 6652/1909	Isoborneol wird mittels wässriger Lösungen von Permanganat ohne Zusatz von Säuren zu Kampfer oxydiert.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Literatur	Verfahren
Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering in Berlin	D. R.-Patent Nr. 158 717 (3. 12. 1903), franz. Patent Nr. 349 398	Isobornylester wird oxydiert (Chromsäure) zu Kampfer.
Auguste Béhal, Paul Magnier und Charles Tissler	Franz. Patent Nr. 349 896 Zusatzpatent Nr. 4229, österr. Patent Nr. 38 203, brit. Patent Nr. 10758 B/1905	Die Azetate von Borneol und Isoborneol werden verseift und zu Kampfer oxydiert.
Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering in Berlin	D. R.-Patent Nr. 161 523 (18. 5. 1904), brit. Patent Nr. 9550/1905	Ein Gemisch von Isoborneoldämpfen wird im Gemisch mit Sauerstoff oder Luft mit oder ohne Kontaktsubstanzen (Kupfer) auf 175—180° C erwärmt = Kampfer.
Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering in Berlin (K. Stephan und Paul Hunsalz in Berlin)	D. R.-Patent Nr. 161 306 (28. IV. 1904), amerik. Patent Nr. 801 183, franz. Patent Nr. 353 065, brit. Patent Nr. 8297/1905	Borneol oder Isoborneol werden durch Ozon zu Kampfer oxydiert.
Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering in Berlin (K. Stephan und Paul Rehländer in Berlin)	D. R.-Patent Nr. 166 722 (6. XII. 1904) Zusatz zu Patent Nr. 161 523, amerik. Patent Nr. 801 485, franz. Patent Nr. 353 919, brit. Patent Nr. 9008/1905	Ein Gemisch von Borneoldämpfen mit Sauerstoff oder Luft wird mit oder ohne Kontaktsubstanzen auf 190—195° C erwärmt = Kampfer.
C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof b. Mannheim (L. Ach in Mannheim)	D. R.-Patent Nr. 177 290 (21. V. 1904), amerik. Patent Nr. 802 792, franz. Patent Nr. 352 888, österr. Patent Nr. 28 949, brit. Patent Nr. 28035/1904	Isoborneol wird durch Chlor in Gegenwart von Wasser zu Kampfer oxydiert.

(Fortsetzung folgt.)

Nitrozellulose für Kollodium.

Von Prof. Dr. Th. Chandelon-Fraipont (Belgien).

Die Industrien, welche Kollodiumwolle benützen, verdanken den Versuchen von Lunge und seinen Schülern einen wirklichen Fortschritt. Diese haben gezeigt, daß die Löslichkeit der Nitrozellulose von dem Gewichtsverhältnis der Salpeter- und Schwefelsäure des Nitrierbades unabhängig ist und allein von dem Wassergehalt des letzteren abhängt. Nach Lunge ist ein Gehalt von 17—19% Wasser nötig, um eine ganz lösliche Nitrozellulose herzustellen; dies wurde durch Versuche mit Mischsäuren von 15,5—22% Wasser und gleichen Teilen Salpeter- und Schwefelsäure ermittelt. (Zeitschr. f. ang. Chem. 1901, S. 483 ff. und 1906, S. 2051 ff.) — Lunge und Suter haben noch die Viskosität von Kollodiumlösungen mit 2, 2½, 3, 4, 5 und 7% Nitrozellulose, die durch Nitration von verschiedener Dauer (20 Minuten bis 8 Stunden) und verschiedenen Temperaturen (60—20° C) mit verschiedenen Mischsäuren (H^2SO^4 und HNO^3 gleiche Teile und nachstehender Wassergehalt: 18, 16,83 oder 15,5%) bereitet waren, bestimmt.

Wenn man die Viskositätszahlen dieser Untersuchungen miteinander vergleicht, schließt man daraus, daß die ganz löslichen Nitrozellulosen verschieden löslich sind, das heißt, daß dasselbe Volumen Alkohol-Aether verschiedene Quantitäten dieser Nitrozellulosen auflöst. Wenn man diese Zahlen mit denjenigen vergleicht, welche ich selbst mit dem Viskosimeter gefunden habe bei konzentrierten Kollodiumlösungen, deren Nitrozellulose aus Nitrierbädern mit schwächerem Salpetersäuregehalt (14%) erhalten war, so kann man daraus schließen, daß der Prozentsatz Salpetersäure auch die Löslichkeit der Nitrozellulose beeinflußt. (Kunststoffe, 15. Februar 1913.) — Die mehr oder minder große Löslichkeit der Nitrozellulose ist für die praktische Verwendung von großer Bedeutung, weil davon der mehr oder minder große Verbrauch von Alkohol-Aether abhängt. Doch kommt nicht dieser Punkt allein in Betracht; es ist auch nötig zu prüfen, ob dem Vorteil größerer Löslichkeit nicht zu geringe Ausbeute oder andere ungünstige Momente gegenüberstehen. Ich habe daher geglaubt, daß es nicht unnütz wäre, einige Versuche auf diesem Gebiete anzustellen; bei denselben habe ich Zusammensetzung der Mischsäure, Beschaffenheit der Baumwolle, Nitrationsdauer und -temperatur, Ausbeute und Viskosität berücksichtigt.

Nitrierbad. Die Nitrierbäder wurden stets durch Abwägen von H^2SO^4 (66° Bé) und HNO^3 (45° Bé) und Wasser hergestellt. Der Gehalt an reiner Säure wurde vorher nicht durch Bestimmung des spezifischen Gewichts, sondern durch Titration mit halbnormaler NaOH bestimmt. Ich habe noch, nach Erkalten der Nitrierbäder, dieselben nach Techn.-chem. Untersuchungsmethoden, 6. Auflage, I., S. 409, analysiert und deren spezifisches Gewicht mit dem Pyknometer bestimmt. Ich verwandte drei Bäder, deren Dosierung war:

Wasser 18%, HNO^3 15, 20 oder 25%.

Das spezifische Gewicht war:

Bad mit 15% HNO^3	1,6919
„ „ 20% „	1,6754
„ „ 25% „	1,6617.

Nitration. Die Nitration wurde mit 10 g trockener Baumwolle und 315 ccm Nitrierbad in Bechergläsern ohne Ausguß (durch eine abgeschliffene Glasplatte geschlossen, um Verlust von nitrosen Dämpfen zu verhindern) vorgenommen; die Temperatur und die Nitrationsdauer sind in folgenden Tabellen angegeben. Die oben angegebenen spezifischen Gewichte erlauben uns das Verhältnis der Baumwolle und der Salpetersäure wie folgt zu berechnen:

Bad mit 15% HNO^3 1 T. Baumwolle	: 7,99 T. HNO^3
„ „ 20% „ 1 „ „	: 10,55 „ „
„ „ 25% „ 1 „ „	: 13,08 „ „

Nach der Nitration wurde die Nitrozellulose auf einen Büchnertrichter ausgegossen und mit einem Porzellanstößel darauf gepreßt, sodann in kleinen Fraktionen unter Umrühren in viel kaltes Wasser gegossen. Das Waschen in laufendem kalten Wasser wurde zwölf Stunden lang fortgesetzt; dann folgten vier Waschungen mit kochendem Wasser. Schließlich wurde die Nitrozellulose abgeschleudert und im Trockenschrank (bei 50° C) fünf Stunden lang und danach im Exsikkator ganz getrocknet.

Ausbeute. Das Gewicht der trockenen Nitrozellulose genügt nicht, um die Ausbeute zu bestimmen, weil dieses Gewicht nicht allein von dem partiellen größeren oder geringeren Abbau der Nitrozellulose (oder der Zellulose) abhängt, sondern auch von dem größeren oder

geringeren Stickstoffgehalt. Es ist also nötig, von dem erhaltenen Gewicht dasjenige, welches man bekommen sollte, abzuziehen; die theoretische Ausbeute kann man leicht berechnen, wenn man den NO-Gehalt als Basis nimmt. Durch jede NO_2-Gruppe wird das Gewicht des Nitrozellulosemoleküls um 45,66 (Molekülgewicht von NO_2) vergrößert und um 1 (Atomgewicht von H) verringert; die Vergrößerung beträgt also 44,66. — Diese Gruppe NO^2 entwickelt sich im Nitrometer als NO (Gewicht 29,78). Man rechnet also, daß jedes Kubikzentimeter NO (bei 0° C und 760 mm Druck) entspricht einer Vergrößerung der Nitrozellulose von:

$$\frac{0{,}001343 \times 44{,}66}{29{,}78} = 0{,}002014.$$

Die gesamte NO-Entwicklung, das heißt Titer NO, multipliziert mit 0,002014, gibt das Gewicht, um das die Zellulose, die 1 g Nitrozellulose erzeugte, sich vergrößert hat. Folglich ist die theoretische Ausbeute nach der

$$\text{Formel } x = \frac{100 \cdot 100}{100 - T \cdot 0{,}2014} \text{ zu berechnen.}$$

Der Verlust an Ausbeute ist also. A (erhaltene Ausbeute) — x. In der folgenden Tabelle ist dieser Verlust immer mit 100 (theoretische Ausbeute) verglichen.

Löslichkeit und Viskosität. Die Löslichkeit — oder besser der Löslichprozentsatz — wurde nach Kast (Techn.-chem. Untersuchungsmethoden, 6. Auflage, III., S. 128) bestimmt.

Die Viskosität wurde mit Cochius Viskosimeter, Temperatur 40°, Luftblase 1 ccm, Prozent des Kollodiums auf Nitrozellulose 4,5; Lösungsmittel: Alkohol (spezifisches Gewicht 0,809 bei 20° C) 1 Volumen und Aether (spezifisches Gewicht 0,717 bei 20° C) 2 Volumen, bestimmt.

Die Zahlen der Tabelle sind die Mittel von sechs aufeinanderfolgenden Bestimmungen.

Natur der Baumwolle. Dr. C. Piest (Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 1215 ff.) zeigte den Einfluß des Bleichens und der Vorbereitung (Mercerisieren usw.) der Baumwolle auf den Nitrationsprozeß. Ich möchte auch die Natur der Baumwolle berücksichtigen; ich habe daher Nitrierbaumwolle aus drei verschiedenen Fabriken benützt. Die Kupferzahlen derselben waren folgende:

Baumwolle	M I	0,854
„	M E	0,947
„	C C	1,623.

Diese niedrigen Kupferzahlen zeigen, daß diese Nitrierbaumwollen zu Piests Klasse der „Normalpräparierten" gehörten.

Die Zahlen der Tabelle sind die Mittel von zwei zusammen gemachten Versuchen.

Tabelle I.

Nitrierbaumwolle CC, Kupferzahl 1,623, Nitrationsdauer 4 Stunden, Temperatur 40° C.

Ordnungsnummer	Mischsäure H^2SO^4 %	Mischsäure HNO^3 %	Mischsäure H^2O %	Nitrozellulose Titer NO	Nitrozellulose N %	Ausbeute gefunden	Ausbeute theoret.	Ausbeute Verlust %	% löslich	Viskosität Kollodien von 1 %	Viskosität Kollodien von 4,5 %
1	66,98	14,97	18,05	180,1	11,29	126	156,92	19,71	100	2",10	7",21
2	62,06	19,99	17,95	182,5	11,44	152,7	158,12	3,42	100	2",77	10",03
3	56,99	25,01	18,00	179	11,22	155,3	156,48	1,62	100	3",85	16",..

Diese Tabelle zeigt, daß:

1. Der Stickstoffprozentsatz nicht von dem Gehalt der Mischsäure an HNO^4 abhängt;

2. der Verlust an Ausbeute, sehr groß für n : 1; vermindert sich mit der Vermehrung an HNO^3; er wird kleiner mit dem 20% Salpetersäure enthaltenden Bad und beinahe null mit dem 25%igen Bad;

3. die Viskosität nimmt allmählich mit dem Salpetersäuregehalt des Bades zu.

Wenn man diese Zahlen mit denen einer graphischen Darstellung vergleicht, so findet man, daß 4,5 g Nitrozellulose Nr. 1 mit 100 ccm Aetheralkohol die gleiche Viskosität geben wie 4,13 g Nitrozellulose, die für die graphische Darstellung verwendet wurde; von der Nitrozellulose Nr. 2 entsprechen 4,5 g einer Menge von 4,6 g der graphischen Darstellung, von der Nitrozellulose Nr. 3 geben 4,5 g die gleiche Viskosität wie 5,34 g der graphischen Darstellung. Für ein Gewicht P erhält man durch Multiplikation mit den Verhältniszahlen

$$\frac{4{,}5}{4{,}13};\quad \frac{4{,}5}{4{,}5}\ (\text{graph. Darst.});\quad \frac{4{,}5}{4{,}6};\quad \frac{4{,}5}{5{,}34}$$

die Gewichte der verschiedenen Nitrozellulosen, welche mit 100 ccm Alkoholäther Kollodiumlösungen gleicher Viskosität geben; hierzu sind also nötig:

$$5 \times \frac{4{,}5}{4{,}13} = 5{,}43 \text{ g Nitrozellulose Nr. 1,}$$

$$5 \times \frac{4{,}5}{4{,}4} = 5{,}\text{— g Nitrozellulose der graph. Darstellung,}$$

$$5 \times \frac{4{,}5}{4{,}6} = 4{,}875 \text{ g Nitrozellulose Nr. 2,}$$

$$5 \times \frac{4{,}5}{5{,}34} = 4{,}215 \text{ g Nitrozellulose Nr. 3.}$$

Die Verschiedenheiten sind nicht sehr groß, aber man darf nicht vergessen, daß sie sich durch die Konzentration der Kollodiumlösungen vermehren können (vgl. meine Arbeit in „Kunststoffe", 15. Februar 1913). Hier habe ich mit den einprozentigen Kollodiumlösungen der Tabelle einen neuen Beweis erhalten; die betreffenden Zahlen differieren voneinander nur innerhalb der Versuchsfehlergrenzen. Daraus mußte ich den Schluß ziehen, für spätere Versuche konzentriertere Kollodiumlösungen zu benützen; leider konnte ich aus Mangel an Material dies nicht sofort durchführen. Später werde ich größere Quantitäten Nitrozellulose mit den geeigneten Mischsäuren herstellen und die Viskositätsversuche mit verschieden konzentrierten Lösungen weiterführen.

In Tabelle I ist noch sehr wichtig der Ausbeuteverlust mit dem Nitrierbad zu 15% HNO_3; dieses Resultat kann in Zusammenhang stehen mit zu langer Nitrierdauer oder zu hoher Nitriertemperatur oder mit der Beschaffenheit der Baumwolle.

In der folgenden Tabelle II gebe ich die Resultate von Nitrierungen verschiedener Dauer; mit dem Nitrierbad von 15% HNO_3 habe ich, da die nach vier Stunden erhaltene Nitrozellulose bezüglich Viskosität nicht befriedigte, noch einen Versuch mit fünfstündiger Nitrierdauer gemacht. Zum vereinfachten Vergleich gebe ich auch in dieser Tabelle die Zahlen der Nr. 1 und 3 der Tabelle I.

Tabelle II.

Nitrierbaumwolle: C. C. Kupferzahl: 1,623.
Dauer: Verschieden Temperatur: 40° C.

Ordnungsnummer	Nitrationsdauer Std.	Mischsäure H_2SO_4 Prozent	Mischsäure HNO_3 Prozent	Mischsäure H_2O Prozent	Nitrozellulose Titer NO	Nitrozellulose N Proz.	Ausbeute gefunden	Ausbeute theoretisch	Ausbeute Verlust Prozent	Löslich Prozent	Viskosität 4,5 Proz. Koll., 1 cc Luftblase, 40° C Temperatur
1	1	66,92	15,00	18,08	169,1	10,60	144,7	151,65	4,58	63,12	26",6
2	2	id	id	id	173,2	10,86	137,5	153,58	10,47	100	7",34
3	3	id	id	id	181,0	11,35	139,0	157,37	11,87	100	7",38
4*	4	66,98	14,97	18,05	180,1	11,29	126,0	156,92	19,70	100	7",21
5**	4	56,99	25,00	18,01	179,0	11,22	155,5	156,48	0,62	100	16",00
6	5	id	id	id	186,4	11,69	159,56	160,11	0,34	100	13",87

* S. Tabelle I, Nr. 1.
** S. Tabelle I, Nr. 3.

Diese Tabelle zeigt, daß:

A. N-Prozent. a) 15% HNO_3-Nitrierbad: Es findet eine leichte Vermehrung während der drei ersten Stunden statt; dann allmählich Verminderung. b) 20% HNO_3-Nitrierbad: Vermehrung in vier bis fünf Stunden.

B. Verlust an Ausbeute. a) 15% HNO_3-Nitrierbad: Progressive Vermehrung. b) 25% HNO_3-Nitrierbad: Es gibt fast keinen Verlust, selbst nach fünf Stunden.

C. Löslichkeit. Fast alle Nitrozellulosen sind vollständig löslich: Aber die durch Nitration während einer Stunde im 15% Salpetersäure enthaltenden Nitrierbad erhaltene zeigt nur 63,12% löslichen Teil. Die Bestimmung des NO-Titers dieses löslichen Teils läßt nach Lunge und Bebié (loc. cit.) den NO-Titer des unlöslichen Teils bestimmen. Der erste ist 167,52 (= 10,50% N), der zweite 171,8 NO (= 10,70% N). Die Umwandlung der unlöslichen in lösliche Nitrozellulose scheint daher von einer schwachen Denitration begleitet zu sein.

D. Viskosität. a) 15% HNO_3-Nitrierbad: Schnelle Verminderung von einer zu zwei Stunden, so daß die Viskosität fast dasselbe nach zwei Stunden wie nach vier Stunden ist. b) 25% HNO_3-Nitrierbad: Schwache Verminderung durch die Dauer. Nach fünf Stunden ist die Viskosität noch größer als die im 15% HNO_3-Bad nach zwei Stunden.

Ich muß auch bemerken, daß die Viskosität der Nr. 1 zu einem 2,84%-Kollodium $\left(\frac{4,5 \times 63,12}{100} = 2,84\right)$ gelangt.

Graphisch dargestellt zeigen diese Zahlen, daß man Kollodien von gleicher Viskosität bekommt, wenn man in 100 ccm Alkoholäther löst:

2,28 g der Nr. 1 (löslicher Teil)
5,40 „ „ „ 2
5,41 „ „ „ 3
5,44 „ „ „ 4
4,22 „ „ „ 5
4,37 „ „ „ 6.

Die folgende Tabelle gibt die Ergebnisse bei niedriger Temperatur, das heißt bei 35° C; nach den obigen Versuchen ist die Nitration bei 40° C im 15% HNO_3 enthaltenden Nitrierbad nach zwei Stunden ganz fertig; ich habe also die gleiche Dauer für dasselbe Nitrierbad behalten.

Tabelle III.

Baumwolle: C. C. Kupferzahl: 1,623.
Temperatur 35° C. Dauer: Verschieden.

Ordnungsnummer	Nitrationsdauer Std.	Mischsäure H_2SO_4 Prozent	Mischsäure HNO_3 Prozent	Mischsäure H_2O Prozent	Nitrozellulose Titer NO	Nitrozellulose N Proz.	Ausbeute gefunden	Ausbeute theoretisch	Ausbeute Verlust Prozent	Löslich Prozent	Viskosität Koll. 4,5 Proz.
1	2	67,00	14,99	18,01	174,6	10,95	149,5	154,24	3,07	72,04	47",07
2	4	62,01	19,99	18,00	178,2	11,17	154,7	155,98	0,82	100,00	17",75
3	4	56,99	25,00	18,08	190,4	11,94	157,5	161,49	2,47	100,00	27",07

Um den Einfluß einer niedrigen Temperatur auf den Nitrationsprozeß leicht zu erkennen, war es nötig, die Zahlen der früheren Tabellen mit diesen zu vergleichen. Ich habe dieses in Tabelle IV getan.

Tabelle IV.

HNO_3-Prozent des Nitrierbades und Nitrationsdauer	Temperatur Grad C	Stickstoff-Proz. der Nitrozell.	Löslich Prozent	Verlust an Ausbeute	Viskosität	Zu ersehen aus Tabelle
15 Proz. HNO_3	40	10,86	100	10,47	7",34	II, Nr. 2
2 Stunden	35	10,95	72,04	3,07	47",07	III, Nr. 1
20 Proz. HNO_3	40	11,44	100	3,42	10",03	I, Nr. 2
4 Stunden	35	11,17	100	0,82	17",75	III, Nr. 2
25 Proz. HNO_3	40	11,22	100	0,62	16",00	I, Nr. 3
4 Stunden	35	11,94	100	2,47	27",07	III, Nr. 3

Für gleiche Nitrationsdauer und gleiche Temperatur zeigen diese Tabellen III und IV, daß

1. der Stickstoffgehalt fast unverändert bleibt; es gibt eine kleine Verminderung mit dem 15 und 20% HNO_3 enthaltenden Bädern, im Gegenteil eine kleine Vermehrung mit dem 25% HNO_3-Nitrierbad. Bei 40° C und für dieses letzte Bad wurde eine schwache Vermehrung des N-Gehalts verhältnismäßig mit der Dauer beobachtet. (Vergl. Tab. II, Nr. 5/6.)

2. Der Prozentsatz löslicher Nitrozellulose ist nur in Nr. 1, Tab. III, niedriger als 100. Es sei hier noch bemerkt, daß 72,04, die erhaltene Löslichkeitszahl, etwas größer ist als die während zwei Stunden bei der 40° C-Nitration erhaltene Zahl. Der NO-Titer der Gesamtnitrozellulose wurde zu 174,6, der der löslichen zu 171,94 gefunden; daher kann man rechnen, daß der Titer der unlöslichen = 181,48, das heißt höher ist als der des löslichen Teils. Dies bestätigt meine vorliegende Bemerkung.

3. Der Verlust an Ausbeute ist bei 35° C geringer als bei 40° C, vorausgesetzt für das 25% HNO_3-Nitrierbad. Mit diesem letzten war der Verlust größer, aber wie dieser auf NO-Titer begründet ist, meine ich, daß in der Feststellung dieses NO-Titers ein Fehler steckt; vielleicht war die Nitrozellulose der Tab. I, Nr. 3 nicht ganz getrocknet?

4. Die Viskosität hat sich bedeutend vergrößert. Die auf der graphischen Darstellung notierten Viskositätszahlen zeigen, daß man Kollodiumlösungen mit gleicher Viskosität erhalten muß, wenn man 5 g Nitrozellulose, die für die graphische Darstellung gedient hat, 2,32 g Nitrozellulose Tab. III, Nr. 1, 4,09 g Nitrozellulose Tab. III, Nr. 2 und 3,63 g Nitrozellulose Tab. III, Nr. 3 in 100 ccm Aetheralkoholmischung löst.

(Schluß folgt.)

Kautschuk und Zahntechnik.

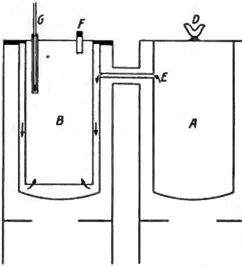
Von Gerhard Hübener.

Wohl kaum hat ein anderes Naturprodukt nach seiner chemischen Veränderung so vielseitige Verwendung gefunden, wie der Kautschuk nach der Erfindung seiner Vulkanisation. Unentbehrlich ist das nunmehrige Kunstprodukt, sei es als Weich- oder als Hartkautschukfabrikat nicht nur in den verschiedenen Industriezweigen geworden, sondern es bietet auch der Wissenschaft ein unentbehrliches und unersetzliches Material und Hilfsmittel und zwar in besonderem Grade wohl der Medizin. Hier wird es hauptsächlich zur Herstellung von chirurgischen Instrumenten mannigfacher Art, als auch von Artikeln für Gesundheits- oder Krankenpflege und dergleichen mehr vielfach verwendet. Weniger bekannt, doch äußerst wichtig dürfte jedoch die Anwendung des vulkanisierten Kautschuks in der Zahnheilkunde sein.

Kautschuk und auch Guttapercha haben in der Zahntechnik mehrfache Verwendung gefunden. Nicht nur zum Plombieren der Zähne oder zur Her-

stellung künstlicher Zähne, sondern auch als Gaumenplatte und zum Ersatz von Knochenteilen, die durch eine Operation entfernt worden sind, wird er in neuerer Zeit mit Vorteil angewandt. Zwei Eigenschaften machen Kautschuk besonders zu diesen Zwecken verwendbar; erstens die Fähigkeit, sich in der Kälte durch Kneten die gewünschte Form geben zu lassen, zweitens seine vollständige Indifferenz gegen äußere Einwirkungen. Der Bedarf der Zahntechnik an Kautschuk ist sogar sehr bedeutend und für die Gummiwarenfabriken besonders beachtenswert. Eine große Menge Zahnkautschuk kommt jedoch alljährlich aus England und Amerika zu uns herüber und wird als das einzig Gute angepriesen, und doch sind unsere deutschen Fabriken sehr wohl imstande, ebenbürtige Ware zu liefern, selbst zu einem billigeren Preise, es besteht aber leider hier noch besonders das Vorurteil, daß ausländische Ware besser sei. Der Hauptverbrauchsartikel ist unvulkanisierte Hartgummimischung. Hartgummikompositionen sind nun allerdings im allgemeinen bereits viel schwieriger herzustellen als Weichgummikompositionen. Geringe Differenzen in der Vulkanisationsdauer, kleine Veränderungen in den Zusätzen, geringe Unterschiede im verwendeten Rohkautschuk erzeugen schon sehr verschiedene Hartgummiqualitäten. Die Ansprüche, welche man an Hartgummi stellt, sind äußerst hohe und sehr verschiedener Natur. Ist daher schon die Hartgummiindustrie an sich eine schwierige, so bedeuten die Hartgummikompositionen speziell für zahntechnische Zwecke ein ganz besonders schwieriges Moment in der Hartgummiindustrie. Daher befassen sich in Deutschland auch nur verhältnismäßig wenig Gummifabriken mit der Herstellung von Zahnhartkautschuk. Zahnebonit muß nämlich große Elastizität bei gleichzeitiger Bruchfestigkeit besitzen. Sodann stellt der Zahntechniker an derartige Kompositionen auch die Anforderung, daß diese Mischungen sehr innig und fest an die eingesetzten Zähne, an Gold und andere Metalleinlagen anvulkanisieren müssen. Eine wichtige Frage ist auch die Farbe, die beim Vulkanisieren nicht umschlagen darf. So kann zum Beispiel ein vor der Vulkanisation feuriges Rot nach der Vulkanisation ein unansehnliches Rot geben. Der Farbenumschlag hängt nicht nur von den Zusätzen ab, sondern auch von der verwendeten Kautschuksorte und der Vulkanisationszeit. Dem Zahnarzt kommt es natürlich nur auf die Farbe des vulkanisierten Produktes und nicht auf die Farbe der unvulkanisierten Mischungen an und die verschieden gefärbten und verschieden zusammengesetzten Mischungen müssen sich derart verbinden, daß sie nicht nur mit der Farbe des Zahnfleisches in Einklang stehen, sondern daß auch die einzelnen dünnen und dicken Partien zu einem gleichmäßigen Stück zusammenvulkanisieren. Die Mischungen kommen, wie gesagt, als Hartgummikomposition unvulkanisiert und zwar in Platten von 0,8 bis 1,2 mm Stärke ausgewalzt und in kleine Plättchen von 75 mm Breite und 140 mm Länge geschnitten, zwischen Pausleinwand gelegt, in den Handel. Diese Platten dienen zur Herstellung von Gaumenplatten, die die künstlichen Zähne aus Emaille aufzunehmen bestimmt sind und werden von den Zahnärzten und Zahntechnikern selbst in Gipsformen zur Gestalt der gewünschten Gebißteile gestopft und dann in diesen Formen in Dampf hart vulkanisiert. Es sind für diesen Zweck passende, besondere Vulkanisationsapparate konstruiert worden. So hat sich z. B. J. Brand folgenden Apparat patentieren lassen.

Die Herstellung der Mischung geschieht, einerlei zu welchem Zweck sie dienen soll, auf folgende Weise: Sorgfältig gewaschener und gut getrockneter Rohkautschuk wird auf der allgemein gebräuchlichen und bekannten Mischwalze mit den jeweiligen Färbemitteln und mit dem für die Vulkanisation erforderlichen Schwefel innig und vollständig homogen vermischt. Als Rohkautschuk kommen nur die reinsten



Kessel A ist der Dampfentwickler, Kessel B ist der Vulkanisierkessel, welcher eine doppelte Wandung besitzt und zur Aufnahme der zu vulkanisierenden Gebisse dient. Der Kessel A ist mit einem Wasserfülltrichter D versehen. Der Dampf, welcher in dem Kessel A entwickelt wird, tritt durch das Rohr E in die Umhüllungswandung des Kessels B. Auf diesem Wege wird er gezwungen, alle vom Feuer berührten Flächen zu bestreichen, um schließlich in dem Mantel des Kessels B überhitzt zu werden. Eine höhere Spannung als erforderlich ist kann sich hier nicht entwickeln, weil der Kegel des Sicherheitsventils F durchbohrt ist und der verbrauchte Dampf somit ins Freie entweichen kann. Die Belastung des Sicherheitsventils ist so bemessen, daß der Dampf eine höhere Spannung als zirka acht Atmosphären nicht erreichen kann. Zur Kontrolle der Temperatur ist der Apparat mit einem Thermometer oder Manometer G versehen.

und besten Sorten in Betracht, wobei Para fine wieder an erster Stelle steht. Nach sehr sorgfältiger Reinigung muß der Kautschuk in einer mäßig warmen, gut ventilierten Trockenkammer getrocknet werden. Ist man sicher, daß der Kautschek keine Feuchtigkeit mehr enthält, so ist er zur weiteren Verarbeitung auf der Mischwalze fertig, wobei zu beachten ist, daß die Mischwalze nur handwarm geheizt ist. Man verwendet nur die inneren Teile des Kautschuks ohne Kruste. Ferner kommen noch Ceylon fine pale Crêpe, Ceylon Crêpe ambré oder gute Mozambique balls in Betracht, die ebenfalls schöne Resultate geben können. Um die verschiedenen Farben der Platten zu erzielen, verwendet man für rote Mischungen hellroten Zinnober, für hellrote ein Gemisch von hellrotem Zinnober mit Zinkweiß (Zinkoxyd), für rosa ein Gemisch von dunkelrotem Vermillon-Zinnober mit Zinkweiß, für elfenbeinfarbene das für andere Gummiwaren viel zu teuere Schwefelzink und für schwarze Mischungen Ruß. Es empfiehlt sich aber vorher den nötigen Schwefel mit dem Zinnober und den anderen Farbenmitteln innigst zu mischen und in Rührtrommeln zu homogenisieren und zwar so lange, bis man mit dem bloßen Auge keinen Schwefel mehr entdecken kann. Dadurch vermeidet man, daß sich später Flecken in der polierten Platte zeigen. Besondere Sorgfalt muß man auch auf die Feinheit der anorganischen Zusätze verwenden und dieselben entsprechend durch Stoff sieben. Vollständige Trockenheit der Zusätze ist hier wie stets in der Hartgummi-Industrie ebenfalls Grundbedingung für ein anständiges Fabrikat.

Ist die Mischung fertiggestellt, so wird sie zu Platten von den bereits angegebenen Stärken aus-

gezogen. Diese Platten können aber nicht, wie das im allgemeinen geschieht, in beliebigen Längen hergestellt werden, da sie eine vollständige glatte und „blumenfreie" Oberfläche haben müssen; infolgedessen kann man sie auch nicht zwischen einem Tuch, dem sonst allgemein gebräuchlichen, sogenannten Mitläufer. aufrollen, weil sich dann die Maschen des Gewebes auf der Platte abdrücken würden. Man verfährt daher in der Weise, daß man die Mischung in einem kleinen Quantum vor die obere und mittlere Walze eines Dreiwalzenkalanders legt und nach Umlaufen der Platte um den halben Umfang der mittleren Walze die Platte nicht um die untere Walze laufen läßt, sondern um den anderen halben Umfang der mittleren Walze leitet, so daß die Platte ständig nur um die mittlere Walze läuft und zwar solange, bis die „Vorlage" aufgebraucht und gänzlich zur Platte ausgezogen ist. Die Größe der Vorlage muß dabei so bemessen sein, daß die immer breiter werdende Platte sich nicht über die Länge der Walze ausdehnt. Die auf diese Weise schön glatt erhaltene Platte schneidet man dann längs der Walze durch, zieht sie von derselben ab und läßt sie auf einem reinen Rahmen gut abkühlen und sich zusammenziehen. Zur Herstellung solcher Platten ist demnach nur ein Zweiwalzenkalander erforderlich, jedoch sind in den Gummifabriken meist Dreiwalzenkalander vorhanden. Mischwalzen mit gleich schnell laufenden Walzen zu verwenden ist jedoch nicht ratsam, da die Walzen niemals so gut und glatt poliert sind, wie die Kalanderwalzen und außerdem durch das Mischen bald immer mehr und mehr rauh werden. Um die Masse noch dichter zu machen, kann man die Platten auch noch kalt abpressen. Nach dem vollständigen Abkühlen der Platten werden sie auf die vorgeschriebenen Maße zugeschnitten und zwischen die glänzenden Flächen von sogenannter Pausleinwand gelegt. Dieser äusserst glatte Stoff ersetzt das Einpudern mit Talkum, welches unter keinen Umständen geschehen darf, indem er das Zusammenkleben der einzelnen Platten verhindert. Man sieht, daß die Herstellung der Platten verhältnismäßig einfach ist, umso schwieriger ist aber die Zusammenstellung der dazu gehörigen Kompositionen. Die Wahl der Farbstoffe ist besonders schwer, da es auf ein genaues Einhalten gleicher und gleichmäßiger Qualitäten ankommt. Um die Nuancen richtig beurteilen zu können, ist es notwendig, die Platte zu vulkanisieren und man kommt der Wirklichkeit am nächsten, wenn man in einem kleinen Autoklaven zwischen Gips vulkanisiert. Ist man beim Mischen sorgfältig verfahren und vulkanisiert die Mischung auf 160° bis 165° C. eine Stunde lang, so kann man sicher sein, eine gute, starke und biegsame Hartgummiplatte zu erhalten. Bei dem Rosakautschuk empfiehlt es sich, ihn nach dem Polieren in Spiritus zu legen und durch Sonnenlicht eine kurze Zeit zu bleichen, wodurch das Rosa erst den schönen fleischfarbigen Ton erhält. Es ist noch zu bemerken, daß Rosa- und Elfenbeinfarben niemals allein gebraucht werden, sondern als Unterlage eine hellere oder dunklere Platte erhalten.

Von den vielen im Handel befindlichen Zahnkautschuksorten seien als Beispiele folgende Rezepte angegeben: Für

Rot:			Weiß (elfenbeinfarbig):		
35,00	Prozent	Kautschuk	35,00	Prozent	Kautschuk
15,00	„	Schwefel	15,00	„	Schwefel
50,00	„	Zinnober hell	50,00	„	Schwefelzink
Rosa:			**Hellrot:**		
25,00	Prozent	Kautschuk	25,00	Prozent	Kautschuk
10,00	„	Schwefel	10,09	„	Schwefel
27,50	„	Zinnober dunkel	27,50	„	Zinnober hell
37,59	„	Zinkweiß	37,50	„	Zinkweiß.

Bis hierhin ist es die Aufgabe der Gummifabriken, den Zahnkautschuk sachgemäß herzustellen, alsdann folgt die Weiterverarbeitung durch den Zahnarzt resp. Zahntechniker. Doch bevor diese beschrieben wird, sei abschweifend vom Thema darauf hingewiesen, daß auffallenderweise zu den Mischungen die giftigen Zinkverbindungen zugesetzt werden, deren Verwendung nach § 2 Absatz 1 des Reichsgesetzes vom 6. Juli 1887 verboten ist, denn nach diesem Gesetz dürfen irgendwelche Gegenstände, die mit Nahrungs- und Genußmitteln in Berührung kommen, giftige Färbe- oder blei- resp. zinkhaltige Zusatzstoffe nicht enthalten. Eine Ausnahme hiervon macht in gewisser Beziehung einzig und allein der Goldschwefel (Antimonpentasulfid), welcher auf Betreiben des Zentral-Vereins Deutscher Kautschukwarenfabriken als roter Farbstoff für Kautschukscheiben und -Ringe zur Dichtung von Gefäßverschlüssen zugelassen wurde. Der Goldschwefel besitzt aber lange nicht das feurige und leuchtende Rot des weniger giftigen Zinnobers, der als Quecksilberverbindung für ein besonders starkes Gift gilt, und demnach auch nicht die große Färbekraft. Die Verfügung, welche in Preußen die Minister der Medizinalangelegenheiten, des Innern und für Handel und Gewerbe am 5. April 1907 an die Regierungspräsidenten erließen, lautet folgendermaßen: „Nach § 2 Absatz 1 des Reichsgesetzes betreffend die Verwendung gesundheitschädlicher Farben bei Herstellung von Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 5. Juli 1887 ist die Verwendung von antimonhaltigem Gummi zu Umhüllungen und Schutzbedeckungen, in denen Nahrungs- und Genußmittel aufbewahrt werden, als unzulässig zu erachten. Als derartige Schutzbedeckungen kommen bei Flaschenverschlüssen die antimonhaltigen Kautschukringe und -scheiben in Betracht. Nach neuerdings angestellten Versuchen kann aber die Anwendung von schwefelantimonhaltigem Gummi zur Dichtung der Verschlüsse von Gefäßen, die zur Aufbewahrung von Nahrungs- und Genußmitteln dienen, als völlig unbedenklich für die Gesundheit angesehen werden, so daß einer Aufhebung des gesetzlich bestehenden Verbotes an sich nichts im Wege stehen würde. Es liegt aber nicht in der Absicht, lediglich für den einen Gebrauchsgegenstand eine Aenderung des Gesetzes herbeizuführen, zumal das Verbot seither ohne praktische Bedeutung geblieben zu sein scheint, und uns wenigstens Fälle nicht bekannt geworden sind, in denen schwefelantimonhaltige Gummidichtungen beanstandet worden wären. Um derartige Beanstandungen aber auch für die Zukunft zu vermeiden, ersuchen wir Sie die mit der Ueberwachung des Nahrungsmittelverkehrs befaßten Polizeibehörden und die öffentlichen Untersuchungsanstalten des Bezirks von dem Sachverhalt in Kenntnis zu setzen und anzuweisen, von einer Kontrolle der zur Dichtung von Gefäßverschlüssen verwendeten Kautschukringe und -scheiben in bezug auf ihren Gehalt an Antimon Abstand zu nehmen." Eine ähnliche Verordnung ist unter Berufung auf ein Gutachten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes auch von der mecklenburgischen Regierung erlassen worden.

Ein derartiges Verbot ist zwar in kultureller Hinsicht eine unerläßliche sanitäre Forderung und würde, wenn allgemein durchgeführt, auch niemanden materiell schädigen, ist aber leider nicht für alle Staaten, u. a. auch für Amerika, gültig, infolgedessen ist es nicht zu verwundern, sondern leicht verständlich, daß die Zahngummis zumeist aus Amerika stammen. Natürlich ist der deutschen Gummiindustrie durch dieses Verbot in rein geschäftlicher Hinsicht ein nicht unbeträchtliches Opfer auferlegt und sie steht dadurch gegenüber der sehr leistungsfähigen Gummiwarenindustrie der Vereinigten Staaten ganz bedeutend im Nach-

teil, wird doch letztere noch dazu durch die Nähe des Hauptrohkautschukmarktes von Brasilien außerordentlich begünstigt. In kultureller Beziehung aber stellt dieses Verbot unleugbar einen großen Fortschritt dar, denn es ist aus hygienischen Rücksichten, die dem Hochstande deutscher Kultur entsprechen, hervorgegangen. In dem Verbot handelt es sich allerdings nur um Weichgummiwaren, während Zahngummi aus Hartgummi besteht, der ja bekanntlich gegen äußere Einflüsse bedeutend widerstandsfähiger ist als Weichgummi.

Die von den Gummifabriken gelieferten Gaumenplatten werden nun von den Zahntechnikern weiter verarbeitet. Der Vollständigkeit halber und zum besseren Verständnis seien hier auch einige rein zahntechnische Operationen skizziert. Zunächst wird die sogenannte Schablone hergestellt, d. h. das Gipsmodell wird mit einer Platte aus Wachs oder Guttapercha mit den nötigen Klammern versehen. Auf der Schablone wird das Aufstellen und Anpassen der künstlichen Zähne vorgenommen und nach deren Anprobe im Munde des Patienten erfolgt die definitive Beendigung des Zahnersatzstückes durch Herstellung der die Zähne tragenden Kautschukbasis in nachstehender Reihenfolge:

1. Das Fixieren der Schablone mit den Zähnen durch Eingipsen in die Küvetten.
2. Das Entfernen der provisorischen Schablone und Ausfüllen des dadurch entstandenen Schablonenraumes mit der Kautschukmischung.
3. Das Vulkanisieren des in der Küvette eingeschlossenen Kautschuks und
4. Das Ausarbeiten der mit den Zähnen verbundenen harten Kautschukplatte.

Das Ausfüllen des Schablonenraumes mit der vorher bei 100° C. erwärmten Kautschukmischung wird entweder durch Einpressen oder aber durch Modellieren des Kautschuks nach Humm oder endlich nach Holsten, Winderling und Telschow durch Einspritzen des Kautschuks bewirkt. Die Hummsche Methode soll vor der Methode des Einpressens von Kautschuk große Vorzüge haben, da die Gebißplatten eine gleichmäßigere Dicke erhalten und das Arrangement der Zähne gesicherter ist, weil keine Verschiebung derselben vorkommen kann, auch wird nicht mehr Kautschuk eingelegt, als zur Herstellung der Platte notwendig ist. Bei der Methode des Einspritzens von Kautschuk wird der Kautschuk mittels eines zu diesem Zweck konstruierten Apparates in den Schablonenraum der Küvette eingespritzt.

Zu der Vulkanisation des Zahnkautschuks geben die Kautschukwerke Dr. Heinrich Traun u. Söhne, Hamburg, folgende Anweisungen. Zur Erzielung gut vulkanisierter Gummiplatten ist die Innehaltung nachstehender Vorschriften genau zu beachten. Die bei der Herstellung der Gipsform benutzten Abdruckmassen, Wachs und Vaseline sind vor dem Einbringen des Zahnkautschuks durch Abspülen mit siedendem Wasser gründlich zu entfernen. Vor dem Ausstopfen mit Gummi muß letzterer durch Erwärmen auf einer 20 bis 30 mm dicken Gipsplatte, die auf einem Gefäße mit siedendem Wasser liegt, gut plastisch gemacht werden. Die Wärmeplatte aus Gips wird zuvor mit Wasser angefeuchtet. Nach dieser Vorbereitung stopft man die inzwischen gut durchgewärmte Form mit dem gleichfalls gut angewärmten Kautschuk völlig aus und preßt die beiden Formenhälften unter der Presse fest zusammen. Der Kautschuk füllt hierbei auch die kleinsten Winkelchen der Form aus. Die so vorbereitete Küvette wird mit einem eisernen Bügel fest zusammengeschraubt und im Vulkanisierkessel mit Wasser bis zum völligen Bedecken der Form übergossen; dann steigert man bei offenem Hahne die Temperatur allmählig so lange, bis Dampf ausströmt. Hierauf schließt man das Ventil, steigert den Druck bei dünnen Platten langsam innerhalb einer halben Stunde auf 6 bis 7 Atmosphären und hält den Dampfdruck während einer Stunde auf dieser Höhe. Man läßt dann den geschlossenen Kessel auf 90° bis 100° C erkalten, öffnet, kühlt die Form in kaltem Wasser ab und nimmt nun erst das vulkanisierte Gebiß heraus. Dickere Platten vulkanisiert man unter langsamer Steigerung, wie in nachstehendem Beispiel angegeben. Eine 10 mm dicke Platte würde folgendermaßen zu vulkanisieren sein:

In 45 Minuten steigert man allmählich bis 2 Atmosphären, hält dann 30 Minuten auf 2 Atmosphären; steigert dann innerhalb 45 Minuten auf 3 Atmosphären und hält 30 Minuten auf 3 Atmosphären; hierauf steigert man in 45 Minuten auf $4^1/_2$ Atmosphären und hält schließlich 2 Stunden auf $4^1/_2$ Atmosphären.

Man erreicht hierdurch infolge guter, gleichmäßiger Durchwärmung eine gute Vulkanisation. Es empfiehlt sich eine doppelte Kontrolle, nämlich außer einem Manometer noch ein Thermometer an dem Vulkanisierkessel anzubringen. Das Thermometer stellt man in eine durch den Deckel gehende, unten geschlossene eiserne Röhre, die der besseren Wärmeübertragung wegen eine genügende Menge Quecksilber enthält. Die Ursachen des Poröswerdens von Zahngummi während der Vulkanisation können verschieden sein. Tritt die Porösität an den Außenflächen auf, so ist sie zurückzuführen auf Vorhandensein von Fremdstoffen in der Gipsform, wie Abdruckmasse, Wachs, Vaseline oder dergleichen. Diese Körper entwickeln beim Erhitzen mit Schwefel reichliche Mengen von Schwefelwasserstoffgas, das die Bildung von Poren in der Gummioberfläche bewirkt. In den weitaus meisten Fällen jedoch wird die Blasenbildung im Inneren der Masse zu beobachten sein. Sie ist dann die Folge einer falsch geleiteten Vulkanisation, die Folge zu schnellen und zu starken Erhitzens.

Der Vorgang, der sich hier abspielt, ist folgendermaßen zu erklären: Die Reaktion zwischen Schwefel und Kautschuk soll durch Addition beider Stoffe erfolgen. Da aber außerdem bei der Addition Wärme erzeugt wird, so erwärmt sich der Kautschuk bei zu plötzlicher Einleitung der Wärme weit über die Temperatur des ihn umgebenden Wassers hinaus, bis zu einem Punkte, wo die Addition durch Substitution unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff ersetzt wird. Mit dieser Erklärung stimmen alle sonstigen Erscheinungen beim Poröswerden der Platten überein. Wird die Reaktion vorsichtig eingeleitet, so hat die entstehende Reaktionswärme Zeit, sich gegen die Oberfläche hin auszugleichen; erhitzt man dagegen zu plötzlich, so wird die gesamte Reaktionswärme auf einmal frei und führt die gefährliche Ueberhitzung herbei. Das umgebende heiße Wasser muß also gegenüber der Reaktionswärme kühlend wirken. Es leuchtet ein, daß diese Kühlung in dünnen Kautschukplatten leichter vor sich geht als in dicken. Kautschuk ist bekanntlich ein äußerst schlechter Wärmeleiter; der Wärmeausgleich vollzieht sich daher in dickeren Massen sehr langsam, so daß im Inneren der Masse leichter jene Grenze überschritten wird, bei welcher die Schwefelwasserstoffbildung eintritt. Deshalb ist bei dickeren Platten eine sehr allmähliche Steigerung der Wärme und überhaupt keine so hohe Wärmezufuhr nötig. Bei Nichtbeachtung dieser Gesetze ist es deshalb eine häufige Erscheinung, daß in derselben Vulkanisation dünne Platten vortrefflich geraten, während dickere Platten derselben Mischung verbrennen, d. h. porös werden. Ferner erklärt sich zwanglos, warum farbige Platten

weniger zum Poröswerden neigen als schwarze. Die zum Färben von Kautschuk verwendbaren Metallverbindungen sind sämtlich bessere Wärmeleiter, befördern also den Wärmeausgleich und verringern die Gefahr zu großer Erhitzung im Inneren der Zahnkautschukplatten.

In Uebereinstimmung mit obigen Tatsachen müssen zur Erzielung einer guten Vulkanisation folgende Grundsätze beachtet werden:

1. Größte Sauberkeit in bezug auf Entfernung aller Vaseline- und Wachsteilchen.
2. Erhitzen nur durch siedendes Wasser. Jedes direkte Erwärmen ist zu vermeiden.
3. Allmähliches, vorsichtiges Erhitzen des Vulkanisierkessels: bei dünnen Platten auf 165° C (6 Atm.), bei dicken Platten auf 155° C ($4^1/_2$ Atm.). Auf vorgenanntem höchsten Drucke werden d i c k e Platten 2 Stunden lang gehalten, d ü n n e Platten dagegen nur 1 Stunde.
4. Schwarze Platten sind immer wie dicke Platten zu vulkanisieren und zwar besonders vorsichtig.

Bei Innehaltung dieser Regeln werden stets zufriedenstellende Fabrikate erzielt werden.

Nach einer anderen Mitteilung[1]) werden die gefüllten Kuvetten in einen Autoklaven eingelegt, der mit Sicherheitsventil, Thermometer und Manometer versehen ist. Der Autoklav wird mit Wasser gefüllt. Nach dem Anheizen des Apparates steigt die Temperatur in demselben bei voller Flamme in 25 bis 30 Minuten auf 155° C oder einen Manometerstand von 5,56 Atmosphären, welcher Hitzegrad konstant auf dieser Höhe $1^1/_4$ Stunden gehalten werden muß, um eine derartige Erhärtung des Kautschuks herbeizuführen, daß er in bezug auf Elastizität und Widerstandsfähigkeit den gestellten Anforderungen genügen kann. Gleiches Resultat wird erzielt bei einer konstanten Temperatur von 168° C oder einem Manometerstand von 6,32 Atmosphären in einem Zeitraum von einer Stunde. Letztere Zeitdauer entspricht den Angaben, die den Kautschukpaketen beigegeben sind. Diese Temperaturgrade und Vulkanisierzeit beziehen sich jedoch nur auf Kautschukersatzstücke, die keine abnorme Dicke haben. Hat man voluminöse Platten zu vulkanisieren, so muß man die konstante Temperatur verlängern und die Höhe derselben erniedrigen. Man vulkanisiert diese Stücke bei 150° C, Manometerstand 4,87 Atmosphären $1^1/_2$ bis $1^3/_4$ Stunden bei langsam zunehmender Hitze. Um die Vulkanisierzeit abzukürzen, kann man den Kautschuk einer höheren Temperatur als oben angegeben, aussetzen und die konstante Höhe herabmindern. Es hat sich aber gezeigt, daß die Platten, die bei 155° C vulkanisiert wurden, eine mehr hornartige Struktur aufweisen und in der Farbe lebhafter als die anderen sind, die bei einer Temperatur von 165° C oder noch höher bloß 15 Minuten vulkanisiert wurden. Letztere zeigen eine mehr holzartige Struktur und eine dunklere Farbe, die ungünstige Einwirkung einer zu hohen Temperatur.

Im übrigen gelten alle Erfahrungen bezüglich Glanzstärke durch Metalleinlage (Zinnfolien in die Gipsform), die sich in der Hartgummi-Industrie seit Meyers Arbeiten bewährten. Die erhaltene Politur erfordert aber in den meisten Fällen noch ein Finieren des vulkanisierten Gebißstückes durch Schmirgeln, Bimsen und Polieren. Die Gaumenfläche der Platte eines Adhäsionsstückes muß von der Finierarbeit möglichst verschont bleiben, wenn ihr Festsitzen nicht beeinträchtigt werden solle. Man beschränkt sich darauf, die in den Gips eingedrungenen Kautschukknötchen wegzunehmen und die Fläche glatt auszupolieren.

[1]) Gummi-Zeitung XXVII, Nr. 18.

Außer den in Vorstehendem beschriebenen G a u m e n p l a t t e n kommen in der Zahntechnik noch als Spezialität die C o f f e r d a m - P l a t t e n vielfach in Anwendung. Es sind dies vulkanisierte Paraplatten von 0,17 bis 0,30 mm Stärke, die in Streifen von etwa 4 m Länge und 150 mm Breite in den Handel kommen. Von diesen Streifen werden von den Zahnärzten kleine Stücke nach Bedarf entnommen und durchlocht. Es ist nun Bedingung, daß das Loch bei starker Ausdehnung nicht reißt, was zur Voraussetzung hat, daß das Loch beim Stanzen keine Verletzung am Rande erlitten hat und daß nur reiner und bester Parakautschuk dazu verwendet wurde. Es ist also auch die Fabrikation dieser Platten eine sehr diffizile. Zur Herstellung der Platten wird eine völlig gleichmäßige und klare Lösung von Kautschuk in Benzin, die zur Entfernung etwaiger ungelöster Klümpchen durch ein Baumwollfilter filtriert ist, hergestellt und mit Hilfe einer Spreadingmaschine rasch auf eine präparierte Zeugfläche aufgestrichen. Die Lösung zum Streichen wird mit 10 Proz. Schwefel in Benzin angesetzt und zwar kommt auf 1 kg Gummi 2 bis $2^1/_2$ kg Benzin. Diese Lösung läßt man vorteilhaft bis zum anderen Tage stehen, alsdann wird sie auf einem Walzwerk, das mit Abstreichmesser versehen ist, so lange gemischt, bis auch nicht das Geringste vom Schwefel zu sehen ist. Das dazu benutzte Mischwalzwerk unterscheidet sich von den allgemein gebräuchlichen dadurch, daß die Umdrehungsgeschwindigkeiten der beiden Walzen nur wenig voneinander verschieden sind; dies ist deshalb erforderlich, damit die Lösung nicht durch zu starke Reibung in Brand gerät. Das beim Streichen als Unterlage dienende, sauber geputzte Gewebe wird vorher möglichst gleichmäßig auf der Schellackiermaschine mit Schellack imprägniert, um ein Ankleben der Kautschukmischung zu verhüten und eine möglichst glatte Oberfläche zu erzeugen. Ist die Gummilösung fertiggestellt, so wird der zu bestreichende, schellackierte Stoff auf der Streichmaschine (Spreader) aufgelegt und sorgfältig ohne Falten auf die hierfür bestimmte Rolle aufgewickelt, alsdann beginnt die Gummierung mit der hierzu bestimmten Gummilösung. Der Stoff läuft hierbei von der Rolle, auf der er aufgewickelt war, über eine Gummiwalze, auf der ein Messer auf der Oberseite beinahe aufliegt. Der Abstand des Messers von der Walze ist, je nachdem wie stark die Gummischicht werden soll, verstellbar. Vor diesem Messer befindet sich die breiartige Gummilösung. Der mit einer verhältnismäßig sehr dünnen Gummischicht bestrichene Stoff gleitet alsdann über eine lange, durch Dampf erwärmte Bahn, wodurch ein Verdunsten des Lösungsmittels erreicht wird, und wird dann wieder trocken selbsttätig auf eine zweite Rolle aufgerollt. Die nächsten Striche erfolgen in der Weise, daß jeder neue Strich immer zu dem voraufgegangenen in entgegengesetzter Richtung geführt wird, so daß sich die Striche begegnen. Die Zahl der Striche ist beliebig und richtet sich ganz danach, wie stark die Platte werden soll. Ist die gewünschte Stärke erreicht, so wird der gummierte, mit Schellack imprägnierte Stoff von dem Spreader abgerollt und in dem Trockenraum ca. 24 Stunden zum Trocknen aufgehängt und ausgelüftet. Der Trockenraum soll luftig und auf 20° bis 25° C erwärmt sein. Nach dem vollständigen Eintrocknen läßt sich die fertige Kautschukplatte ohne Mühe von der Unterlage abziehen und vulkanisieren. Das schellackierte Gewebe wird, sobald es abgenutzt ist, ausgewaschen, gereinigt und wieder frisch schellackiert. Statt des präparierten Gewebes läßt sich auch für kleine Platten eine vollkommen eben geschliffene Glasplatte aus Spiegelglas verwenden, jedoch kann die Lösung dann nicht aufgestrichen, sondern muß aufgegossen wer-

den. Vor Anfertigung der eigentlichen Platten macht man mit Hilfe kleiner Glasplatten Proben der Lösung; hat das auf der Glasplatte verbleibende Kautschukhäutchen die gewünschte Dicke, so hört man mit der weiteren Verdünnung auf und schreitet an das Anfertigen der Platten. Ein in der Anfertigung solcher geübter Arbeiter kann ohne Schwierigkeit eine 1 qm große Platte ohne jede Hilfsvorrichtung herstellen. Die vollkommen gereinigte Spiegeltafel von entsprechender Größe wird so auf die ausgebreiteten Finger der linken Hand gesetzt, daß sie nahezu horizontal liegt, und in einem Winkel der Platte wird die Kautschuklösung ausgegossen. Unter fortwährendem Zugießen der Kautschuklösung neigt man nun die Platte nach der Ecke zu, welche jener, an der man aufgegossen hat, diagonal gegenüber liegt, und bewirkt dadurch, daß sich die ganze Platte mit einer gleichförmigen Schicht der Lösung überdeckt. Sobald dies geschehen ist, setzt man die Platte auf eine aus drei vertikal stehenden Stäben gebildete Unterlage, die aber so beschaffen sein muß, daß die Platte vollkommen horizontal liegt. Man läßt die Platte so lange ruhig liegen, bis die Kautschuklösung völlig eingetrocknet ist, fährt dann mittels eines scharfen Messers längs der Kanten der Glastafel hin, um die Platte loszulösen; hat sich an den Kanten eine Verdickung der Kautschukmasse gebildet, was nicht selten vorkommt, so führt man den Schnitt so weit nach innen, daß die verdickte Stelle wegfällt und zieht die dünne Kautschukplatte langsam von der Glastafel ab. Die Größe der dünnen Kautschukplatten, welche man auf diese Weise darstellen kann, hängt von der Größe der angewendeten Glastafel ab; bei richtiger Arbeit und Anwendung ganz klarer Lösungen erhält man vollkommen homogene, sehr schwach gefärbte Platten.

Die auf die eine oder andere Art und Weise erhaltene Kautschukplatte staubt man vor dem Abziehen vom Tuche oder Glasplatten mit feinstem Talkum oder Kartoffelmehl ein, die zweite Seite wird nach dem Abziehen ebenso eingestaubt und ist dann zur Vulkanisation fertig.

Die V u l k a n i s a t i o n der Platten geschieht nun in der Weise, daß die Platten auf eine Blechtrommel aufgerollt und gut mit einem Paraköperstoff als Mitläufer eingewickelt werden, wobei zu beachten ist, daß die Platte ohne Spannung auf die Trommel aufläuft; alsdann werden sie noch mit Nessel und gummierten Stoffen umwickelt und das Ganze schließlich an beiden Enden mit starkem Bindfaden fest abgebunden, damit jedes Eindringen von Wasser, wodurch der Gummi infolge der erlittenen Wasserflecken vollständig unbrauchbar wird, ausgeschlossen ist. Das Vulkanisieren geschieht entweder in stehenden einfachen oder in doppelwandigen Kesseln, wobei die Temperatur 130 bis 135° C nicht übersteigen soll, oder aber am besten, wie es auch am meisten gebräuchlich ist, im Wasserbade bei $2^1/_4$ bis $2^1/_2$ Atmosphären Druck. Der Kessel wird mit Wasser soweit gefüllt, daß die Vulkanisiertrommel $^1/_2$ m unter der Oberfläche des Wassers steht. Der Vulkanisierkessel wird mit direkter Feuerung geheizt. Das Anheizen muß langsam bis zu 136° C geschehen. Diese Temperatur muß dann 1 Stunde und 50 Minuten gehalten werden. Nach der Vulkanisation werden die Platten ausgewickelt und ausgewaschen. Das Auswaschen geschieht in einer 5 prozentigen Aetznatronlösung während $^3/_4$ Stunden, dann wird gut in heißem Wasser gewaschen und getrocknet.

Das Zerschneiden der Platten in Streifen geschieht auf besonderen, automatisch wirkenden Schneidemaschinen. Zu diesem Zweck wird die Platte auf einen Holzdorn, der mit einer unvulkanisierten Gummiplatte überzogen ist, aufgewickelt und während des Wickelns leicht mit Wasser bespritzt, wodurch verhindert wird, daß sich die einzelnen Lagen verschieben. Außen wird die Trommel mit gummiertem Band bewickelt und dann können auf der Schneidemaschine die Streifen abgeschnitten werden. Die Streifen werden, nachdem sie wieder getrocknet sind, gerollt und in Schachteln verpackt.

Für Zahnkitte findet G u t t a p e r c h a Verwendung und zwar entweder zum Abdichten von Zahnhölungen, in welche zum Abtöten des Nervs vom Arzt ein Medikament hineingelegt ist, oder zum Plombieren von Zähnen. Für ersteren Zweck wird gebleichte Guttapercha mit der gleichen Gewichtsmenge von feinstgeschlämmtem Glasmehl in der Wärme zwischen Walzen zu einer gleichförmigen Masse zusammengearbeitet und dann zu dünnen Stäbchen geformt, die dann in mäßiger Wärme leicht erweichen und dann mit einem kleinen Spachtel ein entsprechend großes Stück in die Höhlung des Zahnes gepreßt werden kann. Die Mischung erweicht schnell und trocknet schnell und gut, d. h. ohne viel zu schwinden. Zum Plombieren von Zähnen verwendet man eine Mischung von Guttapercha und Harz, der weiße oder rote unschädliche Farben ausgesetzt sind. Die Masse kommt ebenfalls in Stäbchen von grauweißer oder Rosafarbe in den Handel.

Die bakterientötende Wirkung des Linoleums.

Von Dipl.-Ing. Felix Fritz in Triest X.

Fünfzig Jahre sind seit Begründung der Linoleumindustrie durch den Engländer F r e d e r i k W a l t o n verflossen, ein Zeitraum, in dem dieser Industriezweig sich zu einer wohl selbst vom Erfinder nicht geahnten Blüte emporschwang; denn das K a m p t u l i k o n, mit dem das L i n o l e u m, indem es in technischem Sinne dessen natürliche Weiterentwicklung darstellte, damals in Wettbewerb treten sollte, war keineswegs, was den Absatz des Produktes anbetraf, geeignet, als glänzendes Vorbild zu dienen. Ein um so größeres Gefühl der Genugtuung muß daher W a l t o n, der heute noch in London lebt, und in Kürze[1]) seinen achtzigjährigen Geburtstag begehen kann, überkommen, wenn er sich dieses vergangene halbe Jahrhundert wiederum geistig zurückruft, wenn er ein Menschenalter voller Arbeit und Sorge wieder in der Erinnerung durchlebt, aber stolz und zufrieden kann er außerdem sein, da ihm seine rastlose Tätigkeit nicht nur die Palme des Ruhmes verschaffte, sondern da ihm auch das Glück hold war, indem es seinem Lebenswerke den pekuniären Erfolg nicht vorenthielt.

Von dem einfachen einfarbigen Linoleum bis zu dem buntfarbigen teppichähnlichen Inlaid hat sich dieser Fußbodenbelag im Laufe der Jahre in stetem Fortschritt trotz größter technischer Schwierigkeiten durchgerungen. Aber nicht der Eindruck, den das Linoleum etwa durch seine Farbenpracht auf das Auge ausübt, war es, der ihm seine ständig im Wachsen begriffene Ausbreitung zusicherte, nein ganz im Gegenteil, Gründe der Z w e c k m ä ß i g k e i t trugen in der Hauptsache dazu bei und erst in jetziger Zeit und in letzter Linie tat Künstlerhand das Ihrige, das Gute mit dem Schönen verbindend, und schuf eine Fülle ansprechender Muster, um so dem vorgeschrittenen Geschmack und den heutigen höheren Ansprüchen der Allgemeinheit an den Luxus Rechnung zu tragen. Trotz

[1]) Am 13. März 1914.

verführerischer Ausstattung geben heutzutage genau so wie damals die Vorzüge des Linoleums den Ausschlag. Wenn ein Architekt oder sonst jemand den Boden von Wohnräumen, öffentlichen Bauten, Geschäftsläden, Treppenhäusern mit einem Belege zu versehen hat, so spielen neben den Gestehungskosten Fragen der Tauglichkeit für den gewünschten Zweck eine ausschlaggebende Rolle. Da sind es nun die hervorragenden Eigenschaften des Linoleums, wie Elastizität, Schalldämpfung, Fugenlosigkeit, vollkommen geschlossene Oberfläche, leichteste Reinigungsmöglichkeit und andere mehr, welche sich jedem, der das Fabrikat zum ersten Male in die Hand nimmt, ohne weiteres aufdrängen. Ein Punkt aber, und zwar der allerwichtigste, war bislang selbst in Kreisen, die dem Linoleum in jeder Weise freundlich gegenüberstehen, vollkommen unbekannt, und das ist seine durch Jahre anhaltende bakterienfeindliche Wirksamkeit. Ludwig Bitter gebührt das Verdienst, durch seine im hygienischen Institute in Kiel durchgeführten Arbeiten[2]) über das Absterben von Bakterien auf den wichtigeren Metallen und Baumaterialien die bakterizide Kraft des Linoleums voll erkannt und damit eine neue Eigenschaft entdeckt zu haben, die in dem jetzigen Zeitalter, das der Volksgesundheit durch rationelle Bekämpfung der das Allgemeinwohl bedrängenden Krankheiten und Seuchen mit allen Mitteln aufhelfen will, sicherlich nicht unbeachtet bleiben wird. Auf Grund präziser wissenschaftlicher Versuche kommt Bitter zu dem Schluß: „Linoleum ist also eine Fußbodenbekleidung, die anscheinend dauernd die große Zahl der hauptsächlich mit dem Schuhwerk daraufgebrachten Mikroorganismen zu vernichten imstande ist. Beschleunigt wird hier wie überhaupt diese Vernichtung noch durch das nachträgliche Anfeuchten. Bei einem Linoleumfußboden, der jeden Tag feucht abgewischt wird, kann man daher ziemlich sicher sein, daß auf ihm die nicht sporenbildenden Krankheitserreger sehr schnell ihren Untergang finden." — Jacobitz[3]) hatte freilich schon 1901 auf die keimtötende Wirkung der Wandanstriche mit Oelfarben, die aber bald nachläßt, hingewiesen; aber so nahe, wie es lag, das Linoleum hatte man noch nicht in den Bereich der Versuche gezogen. Desto überraschender waren dann die Ergebnisse, die noch dazu mit Linoleumstücken erzielt worden waren, die schon über vier Jahre im Besitze des hygienischen Instituts und daher sicher noch viel älter waren, indem der Erreger des Typhus (Bacterium typhi) auf Linoleum überhaupt nicht lebensfähig befunden wurde und die so überaus widerstandsfähigen Eitererreger sogar innerhalb eines Tages ihre Lebensfähigkeit einbüßten. Von der Resistenz der letzteren Bazillensorte kann man sich einen ungefähren Begriff machen, wenn man liest, was Th. Kitt[4]) darüber schreibt: „Dieser Kokkus zeichnet sich durch große Resistenz gegen äußere Einflüsse aus. Zehntägiges Trocknen am Deckglas vernichtet seine Entwicklungsfähigkeit nicht, und die Siedehitze kochenden Wassers braucht Minuten, um seinem Leben ein Ende zu setzen; die Gelatine und Agarkulturen desselben sind mehr als ein Jahr lang haltbar." H. Tillmanns[5]) äußert sich über diesen Punkt folgendermaßen: „Der Staphylococcus pyogenes aureus ist gegen verschiedene Angriffe sehr widerstandsfähig, zum Beispiel gegen Austrocknen, chemische Mittel und Kochen." Die Typhusbakterien sollen freilich in ausgetrocknetem Zustande ebenfalls bis zu drei Monaten lebensfähig bleiben.[6]) Die staunenswürdige Leistungsfähigkeit des Linoleums in Bezug auf die Fähigkeit der Abtötung derartiger Schädlinge erscheint aber noch in einem ganz besonderen Lichte, wenn man vernimmt, daß Bitter auf stark begangenen Linoleumfußböden frühmorgens meistens völlige Keimfreiheit vorfand. Die Folgerungen aus diesen wichtigen Befunden sind natürlich von berufener Seite schon gezogen worden, so von zur Verth,[7]) der in seiner Besprechung der „Hygiene der Seekriegsverletzungen" unter den Maßnahmen zur Besserung des Ausgangs der Verwundungen hervorhebt, daß erfreulicherweise bei den meisten Kriegsmarinen Linoleum unter Deck als Bodenbelag benutzt wird, was bei der kaum nachlassenden Desinfektionswirkung dieses Materiales von besonders hohem Wert ist. Eigentlich sollte es bei dem Vorliegen der beschriebenen Verhältnisse überflüssig sein, darauf hinzuweisen, welche ganz außerordentlichen Vorteile bei der Verwendung von Linoleum als Fußboden für Krankenhäuser, Schulräume, Kirchen, Wohnräumen, Eisenbahnwagen, Schiffen und so fort geboten werden, doch muß man leider konstatieren, daß sich die Kenntnis der wohltätigen Wirkungen, welches dieses selbsttätige Kampfmittel auf die die Gesundheit der Menschen gefährdenden Lebewesen ausübt, leider recht, recht langsam verbreitet, sehr zum Schaden der davon Betroffenen. Ehe nun der Rückblick auf den fünfzigjährigen Bestand der Linoleumindustrie geschlossen werden möge, soll noch kurz erörtert werden, welche Ursachen das so nützliche keimtötende Verhalten des Linoleums zuzuschreiben sei. Ganz richtig meint Bitter,[8]) dem Leinöl wohne diese eigentümliche vernichtende Kraft inne. Ich möchte diese Ansicht stützen und dahin erweitern, daß es allein das oxydierte Leinöl, das Linoxyn ist, welches sich ja abgesehen von seinem festen Zustande von dem flüssigen Oele dadurch unterscheidet, daß es sich in reichem Maße mit Sauerstoff beladen kann und daher eine große Anzahl Oxygruppen, unter welcher Bezeichnung die mannigfach möglichen Anlagerungen des Sauerstoffes an die doppelten Bindungen des Oeles kurz zusammengefasst seien, besitzt, die den Bakterien sehr wahrscheinlich eine Weiterentwicklung unmöglich machen. Meine Ansicht, nur trocknende Oele würden die erwähnten bakteriziden Wirkungen auslösen können, erhält einen bedeutend höheren Grad von Wahrscheinlichkeit durch Bitters Feststellungen,[9]) die er mit Olivenöl, also mit einem nicht trocknenden Oele getränkten Brettern zu machen imstande war. Ganz im Gegensatz zum Leinöl zeigte das Olivenöl ein wenig wirksames Verhalten und dies ist ein Befund, der sich mit den Beobachtungen von Kurpjuweit[10]) vollständig deckt, da von ihm in mehreren Olivenölproben Bakterien vorgefunden wurden und er eine Reihe von pathogenen Bakterien zehn Tage in Oelen lebensfähig erhalten konnte. Der Oxydationsprozeß fetter Oele ist ferner von dem Entweichen saurer Gase, unter denen die Ameisensäure überwiegt, begleitet, die an den geschilderten Erscheinungen sicher auch einigen Anteil haben.

[2]) Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten 1911, Bd. L XIX S. 498 ff.
[3]) Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten 1911, Bd. XXXVII S. 70.
[4]) Bakterienkunde u. pathologische Mikroskopie, 4. Aufl. 1903, S. 349
[5]) Lehrbuch der allgemeinen Chirurgie, 9. Aufl. 1904, S. 316.
[6]) Dr. E. Günther, Einführung in d. Studium d. Bakteriologie, 6. Aufl. 1906, S. 520.
[7]) Marine-Rundschau 1913, Heft 4.
[8]) Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten 1911, Bd L XIX, S. 501.
[9]) Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten 1911, Bd. L XIX, S. 503.
[10]) Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten 1903, S. 157, nach G. Hefter, Technologie d. Fette und Oele 1906, Bd. I, S. 127.

Referate.

H. Barthélemy: Versuche und Betrachtungen über „Zellulosen", wie sie in der Zelluloid- Explosivstoff- und Kunstseidenindustrie Verwendung finden. (Le Caoutchouc et la Guttapercha **10**, S. 7353–7361, 1913.)

Baumwolle: Das zur Verwendung gelangende Material kann man in 3 Gruppen einteilen; 1. Abfälle der Spinnerei und Weberei, die mit Petroläther, Benzin oder Schwefelkohlenstoff von Fett gereinigt und dann gebleicht werden. 2. Entfettete und entharzte Abfälle von neuer Baumwolle, die nicht gebleicht sind. 3. Kurze Baumwollfasern, wie sie nach Entfernen der für die Spinnerei bestimmten langen Fasern auf den Baumwollfrüchten verbleiben. Eine gute Baumwolle muß rein und etwas glänzend sein und muß sich aus reifen, feinen, nervigen und geschmeidigen Fädchen zusammensetzen. Unter dem Mikroskop müssen die Fasern die Gestalt abgeplatteter Röhren besitzen, die an der Oberfläche Streifen und Punkte zeigen. Die flachen Teile sind transparent und erscheinen von jeder Seite von einem Saum eingefaßt. Unreife Baumwolle erscheint mehr als dünne transparente Platte ohne innere Höhlung. Eine vollständige Analyse ist nach folgenden Richtungen vorzunehmen.

Die Feuchtigkeit wird durch Trocknen einer gewogenen Menge bis zur Gewichtskonstanz bei 100—105° im Trockenschrank vorgenommen.

Der Aschengehalt wird in der üblichen Weise ermittelt. Eine gute Baumwolle darf nicht mehr als 0,3–0,4% Asche enthalten. Zur Feststellung der fett- und wachsartigen Anteile extrahiert man eine bestimmte Menge im Soxhletapparat mit Aether oder Petroläther. Die Ermittelung der Pektinkörper wird in folgender Weise ausgeführt. Man laugt die entfetteten Fasern mehreremale mit 2%iger Natronlauge aus, indem man mehrere Stunden am Rückflußkühler kocht. Die ersten Auslaugungen sind infolge ihres Pektingehaltes stark gefärbt. Man entfernt sie durch Filtration. Dann gibt man neue Lauge zu und wiederholt das Verfahren bis die Lösung nicht mehr gefärbt wird. Die klare braune Lösung neutralisiert man mit verdünnter Schwefelsäure und verdampft zur Trockne. Das Natriumsulfat wird in Wasser gelöst; es verbleibt ein brauner Rückstand, der die Pektinkörper darstellt. Man wiegt diesen Rückstand und kontrolliert die Bestimmung durch Ermittelung des Gewichts der extrahierten Baumwolle. Zellulose und Ligninbestandteile werden folgenderweise bestimmt. Man behandelt die ausgelaugten Fasern mit einer 1%igen H_2SO_4 eine Stunde lang. Nach Auswaschen gibt man das Material 2 Stunden in ein Chlorbad (Natriumhypochloritlösung von 1°), dessen Temperatur 30° nicht übersteigen darf. Man spült dann mit destilliertem Wasser, gibt die Fasern wieder in ein Säurebad und dann in ein Chlorbad, bis man eine ganz weiße Zellulose hat. Nach sorgfältigem Auswaschen behandelt man 2 Stunden mit einer Na-Bisulfitlösung von 2° Bé bei einer Temperatur, die 35° nicht übersteigt. Das Gewicht des gewaschenen und bei 100—105° C getrockneten Materials gibt dann die reine Zellulose, und die Differenz zwischen dem so ermittelten Gewicht und dem Gewicht des Materials bei Beginn dieser Bestimmung ergibt die Menge der Ligninbestandteile.

Nitrierungsversuche. Nach Guttmann darf gut gereinigte Baumwolle keine alkalische Reaktion zeigen und darf nur Spuren von Chlor, Kalk, Magnesia, Eisen, Schwefelsäure und Phosphorsäure enthalten. Beim Nitrieren darf sie höchstens 0,5% Feuchtigkeit enthalten. Im folgenden verbreitet sich dann der Verf. über die Bestimmung der Hydro- und Oxyzellulosen.

Papier: Das zu verwendende Papier muß so rein wie möglich sein, ausschließlich aus Baumwolle angefertigt und vollkommen weiß sein. Das Gewicht pro Quadratmeter muß zwischen 15 und 25 g liegen. Außerdem wird das Papier in gleicher Weise wie oben für Baumwolle beschrieben, einer eingehenden Analyse unterworfen und mikroskopisch untersucht, für welch letztere Prüfung der Verf. eingehende Angaben macht. Kl.

Chinesische und japanische Lacke. (Oil- and Colour-Trades Journal 1913, S. 2262.) — Die Zusammensetzung der Lacke, die man zur Herstellung der bekannten japanischen und chinesischen Arbeiten verwendet, unterscheidet sich ganz bedeutend von der unserer Schellack- und Oellacke. Man verwendet dazu ein visköses, zähgekochtes Oel, das einen schädlichen Einfluß auf die Haut hat, weshalb es mit Vorsicht gehandhabt werden muß. Der damit erzeugte Ueberzug ist klebrig, dunkelt an der Luft stark nach und wird schließlich schwarz. Er ist sehr elastisch. Es werden in der Regel mehrere Schichten übereinandergelegt, von denen jede für sich hart auftrocknet; durch Schmirgeln wird eine ganz gleichmäßige, spiegelnde Oberfläche erhalten. Diese Auftragsart erinnert an die der Kutschenlacke. — Durch Anstechen eines in Japan und China heimischen Baumes wird das Rohmaterial des Lackes gewonnen. Zusammensetzung und chemische Eigenschaften japanischer Lacke sind durch die Arbeiten von Mejema and Majima genauer bekannt geworden. Durch die gemeinsame Wirkung eines Fermants und von Oxydation wird das Trocknen bewirkt, wodurch der äußerst widerstandsfähige Ueberzug entsteht (Bertrand). Es ist versucht worden, die chemische Konstitution dieser Pflanzensäfte festzustellen. — Ganz allgemein ist man jedenfalls der Ansicht, daß diese Meisterwerke japanischer Lackierkunst weniger der Zusammensetzung des Lackes als vor allem der zähen Geduld und der großen Ausdauer der einheimischen Arbeiter zu verdanken sind. F. Z.

Vom Emaillieren. (Gürtler-, Bijouterie- und Metallwaren-Industrie 1913, S. 218.) Man unterscheidet Grundschicht und eigentliche Decke. Vor zirka 50 Jahren arbeitete man mit Bruchglas, Soda und Borsäure; später mit Bruchglas, Bleimennige sowie Borax und Salpeter. Für neuere Mischungen benutzt man Kieselerde, Borax und Bleiweiß, die zusammengefrittet und nach dem Zermahlen mit gepulverter Kieselerde Ton und Magnesia gemischt werden, wodurch ein Gemenge von hohem Schmelzpunkt erreicht wird. Durch Verwendung von Kieselerde, Borax und Feldspat, welche Fritte später mit Ton, Feldspat und Magnesia vermahlen wird, erhält man ein Email von niederem Schmelzpunkt. — Es werden Zusammensetzung und Verwendungsart einer Reihe verschiedener Mischungen ausführlich beschrieben. F. Z.

Bücher-Besprechungen.

Kalender für Bandweberei, Flechterei und Posamentenfabrikation. Jahrgang 1914. Bearbeitet von **O. Both** und **M. Krisslen**, Fachlehrer an der Preuß. Höheren Fachschule für Textilindustrie zu Barmen. Preis in Ganzleinen geb. Mk. 0.90. (Leipzig, Dr. Max Jänecke, Verlagsbuchhandlung.)

Dieser neue Kalender wendet sich im Gegensatz zu den Kalendern für die Textilindustrie im allgemeinen an einen enger begrenzten Kreis. Durch diese Beschränkung auf die Spezialgebiete Bandweberei, Flechterei und Posamentenfabrikation ist eine eingehendere Behandlung dieser Fabrikationen ermöglicht worden, so daß der handliche Kalender dem Fachmann mehr Wissenswertes bietet, als er sonst findet. Ferner ist dadurch der Kalender auch wirklich ein Taschennotizkalender geblieben und Umfang und Gewicht ermöglichen es, ihn ständig in der Tasche mitzuführen, ohne ihn als lästig zu empfinden. Der vorliegende erste Jahrgang behandelt die Grundlagen der Industrie. Wir finden hier außer dem Terminkalender eine eingehende Darstellung der verschiedenen Bindungen für Bänder, ferner der gebräuchlichsten Flechtmaschinen der Besatzindustrie, weiter ein Kapitel über Aufstellen und Richten (Montieren) des Bandstuhles, ein Kapitel über die Garne mit Gewichtstabellen zur Kalkulation und die Darstellung eines Verfahrens zur Ermittelung der Nummer (Titre oder Denier) des Seidenfadens und den Prozentsatz der Seidenerschwerung. Fracht- und Posttarife, Gerichtskosten und Anwaltsgebühren, Maße und Gewichte und Umrechnungstabellen und andere Notizen sowie einige Tafeln Patronenpapier bilden den Schluß des Kalenders, den wir allen Interessenten nur empfehlen können.

Kalender für die Gummi-Industrie und verwandte Betriebe 1914. Ein Hilfsbuch für Kaufleute, Techniker, Händler und Reisende der Kautschuk-, Asbest- und Zelluloidbranche. Begründet vom Fabrikdirektor Edgar Herbst. Herausgegeben von Dr. **Kurt Gottlob.** Mit der Beilage: Jahrbuch der Kautschuk-Industrie. Preis Mk. 4.50. Verlag Union, Deutsche Verlagsgesellschaft, Zweigniederlassung Berlin S. 61.

Rechtzeitig ist auch diesmal der bekannte Gummi-Kalender zur Stelle. Den Anfang macht ein Schreibkalender. Dann folgt eine Reihe für jeden Fachmann der Gummibranche wichtiger Tabellen. Der 2. Teil beschäftigt sich mit den Organisationen und Verbänden der Gummi-Industrie. Der Rohkautschuk bildet den Gegenstand des folgenden Teils. Der Handelsteil enthält eine umfangreiche Ein- und Ausfuhrstatistik und Zollübersichten für Kautschuk und Kautschukwaren, ferner Maß-, Gewichts-, Münz- und andere Tabellen. Im Jahrbuch, das auch für sich allein bezogen werden kann, gibt ein historisches Kalendarium einen Ueberblick über die wichtigsten Daten aus der Geschichte der Kautschukindustrie. Mehr als die Hälfte des Jahrbuches nimmt der folgende Jahresbericht über Chemie und Technologie des Kautschuks und seiner Hilfsstoffe in Anspruch. Diese treffliche Arbeit des Herausgebers sichert dem Jahrbuch dauernden Wert. Weiter hat Herr Dr. J. Gnädinger einen wertvollen Beitrag über die Proteinstoffe und harzartigen Körper des Rohkautschuks und Herr Dr. Jacobsohn einen solchen über Kunstharze aus Phenol und Formaldehyd beigesteuert. Eine Patentübersicht verzeichnet alle seit 1. Oktober 1912 erteilten Patente der Klasse 39a und ebenso die erloschenen. Den Schluß bildet ein ausführlicher Artikel über die Lage der Gummi-Industrie aus der Feder des Herrn A. Gräveil. Es ist wiederum eine Menge wertvollsten Materials zusammengedrängt worden, so daß die Anschaffung aufs wärmste empfohlen werden kann.

Das Versicherungsgesetz für Angestellte. Vollständige Textausgabe mit Erläuterungen und Sachregister. Von **F. Schmelzer,** Generaldirektor des deutschen Privatbeamtenvereins. Verlag von Hermann Hillger in Berlin. Preis brosch. Mk. 0,50, geb Mk. 0,75.

Das Büchlein enthält neben dem Text des Gesetzes und allen

bisher dazu erschienenen Verordnungen eine ausführliche Einleitung und Erläuterungen des Herausgebers, der selbst bei Entstehung des Gesetzes mitgearbeitet hat, ferner eine übersichtlich zusammengestellte Tabelle über Leistungen und Gegenleistungen aus dem Gesetz. Diese für den praktischen Bedarf zugeschnittene, sehr billige Ausgabe ist bestens zu empfehlen.

Russisch-Polnisch-Deutsches Textil-Journal. Fachzeitschrift für die gesamten Interessen der Textilindustrie. — Herausgeber: Robert Dauer Chefredakteur Dipl.-Ing. Julien Paklerski. Redaktion, Expedition und Verlag: Lodz, Patrikauerstr. 87. — Erscheint zweimal monatlich. — Abonnement jährlich 6 Rubel.

Auf diese neue Zeitschrift, die in einen technichseu und einen Handelsteil zerfällt und sämtliche Mitteilungen in obengenannten drei Sprachen bringt, sei hiemit hingewiesen.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch. (Patentklasse 8.)

D. R.-P. Nr. 267407 vom 21. I. 1913. Dipl.-Ing. Alfred Mezchke in Mannheim i. B. Verfahren zur Herstellung von unbrennbarer Dachpappe und ähnlichen Stoffen. Dachpappe und ähnliche Stoffe werden hergestellt durch Imprägnieren einer Einlage aus Papier, Filz, Papierfilzgemisch und ähnlichen schmiegsamen und porösen Massen mit Teer, Asphalt, Teer-Asphalt-Gemisch oder verschiedenen Rückständen der Fett- und Oelindustrie. Alle so erhaltenen Produkte haben als natürliche Folge ihrer Zusammensetzung den einen großen Nachteil gemeinsam, daß sie sehr leicht brennbar sind. Die vorliegende Erfindung geht nun von dem Gedanken aus, als verbrennungsverhindernde Zusätze Körper zu wählen, welche möglichst ähnliche physikalische Eigenschaften (Schmelzpunkte usw.) besitzen, wie die Imprägnierungsmasse und in dieser löslich sind, d. h. eine homogene Schmelze mit ihr bilden. Hierdurch wird der den bisher verwendeten Zusätzen anhaftende Mangel der Entmischung oberhalb der Schmelztemperatur beseitigt; denn wenn ein Material, welches mit einem solchen Zusatz versehen ist, auf eine höhere Temperatur gebracht wird, denn schmelzen Imprägnierungsmasse und Zusatz zusammen aus, die Imprägnierungsmasse bleibt also nach wie vor unbrennbar. Als besonders geeignet in dieser Hinsicht haben sich gewisse organische Verbindungen der Phosphorsäure erwiesen, nämlich Phosphorsäureester des Phenols und seiner Substitutionsprodukte. Geeignet sind z. B. das Triphenylphosphat, sämtliche Trikresylphosphate sowie alle möglichen gemischten Phenyl-Kresyl-Phosphorsäureester. Außerdem kommen noch in Betracht alle möglichen Gemische von einfachen und gemischten Estern der Phosphorsäure mit Phenol und seinen Substitutionsprodukten. Diese Körper bezw. Gemische haben die Fähigkeit, Dachpappe und ähnliche Stoffe, welche damit imprägniert werden, unbrennbar zu machen. Zündet man nämlich einen freiliegenden Streifen eines so präparierten Materials an, so zuckt an ihm zwar eine Flamme auf, sie erlöscht aber infolge der Wirkung des Zusatzes augenblicklich wieder, während sämtliche bisherigen Fabrikate, wenn sie freiliegend angezündet werden, weiterbrennen. Die Ausführung des Verfahrens kann sich nun in verschiedener Weise gestalten, je nach dem Zustand, in welchem der die Verbrennung verhindernde Körper zur Anwendung gelangt. Dies kann sowohl im schmelzflüssigen als auch im gelösten Zustand geschehen. Die in Betracht kommenden Ester lösen sich in den gleichen Lösungsmitteln wie die verschiedenen Imprägnierungsmassen, z. B. Benzin, Benzol usw. Ferner kann der Ester bezw. das Estergemisch zugegeben werden. K.

Französisches Patent Nr. 458038. Pierre Couillé. Sohlenleim für alle Sorten Leder. Man mischt 1000 g Leim, 112 g Zelluloid und 888 g Azeton. K.

Belgisches Patent 255276. L. Lilienfeld in Wien. Verfahren zur Herstellung von Kunstleder. Träger aus Gewebe, Papier usw. werden mit einem Ueberzug versehen, der aus einem Gemisch von Nitrozellulose und Phenoläthern besteht, die bei 0° flüssig bleiben. S.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R. P. 267079 vom 24. IX. 1912. Albert Gerlach und Rudolf Koetzchau in Hannover. Verfahren zur Gewinnung von Erythren und anderen ungesättigten Verbindungen. Erythren kann aus Oelsäure, ihren Homologen und Isomeren oder den Oelen, Fetten und Wachsen, die sich von den Säuren der Oelsäurereihe ableiten, oder derartige Verbindungen enthalten, in einer die technische Verwertung ermöglichenden Ausbeute erhalten werden, wenn man das Material bei Gegenwart oder Abwesenheit von die Zersetzung befördernden Mitteln in Reaktionsgefäßen dem innigen Kontakt einer inneren Wärmequelle aussetzt in der Weise, daß das Reaktionsgefäß außen nur bis etwa zum Siedepunkte der Masse, die innere Wärmequelle jedoch auf eine im Verhältnis dazu höhere Temperatur gebracht wird. Nach diesem Verfahren wird im Gegensatz zu dem alten Verfahren der trocknen Destillation erreicht, daß man die hohe Zersetzungstemperatur auf eine sehr kleine Oberfläche konzentrieren kann, während das Reaktionsgefäß außen nur auf eine relativ niedrige Temperatur geheizt wird; beim Arbeiten im Vakuum kann man sogar die Außenheizung noch vermindern. Hierdurch erzielt man ein rationelles Arbeiten und eindeutige Reaktionen, da bei der kleinen Oberfläche der Innenheizung sekundäre Zersetzungen vermieden werden, ferner erzielt man einen kontinuierlichen Gang des Prozesses. Es wird z. B. technische Oelsäure in einem flachen eisernen Kochkessel bis fast zum Sieden erhitzt. Auf dem Deckel ist ein Tropftrichter und ein vertikales Ansatzrohr befestigt, an das ein absteigender Kühler und Kondensationsvorrichtungen angeschlossen sind. In dem Rohr hängt bis in das Reaktionsgefäß hinein eine elektrisch auf helle Rotglut erhitzte Metallspirale. Unter Entwicklung heißer Dämpfe tritt eine lebhafte Zersetzung ein. Die Zersetzungsprodukte haben ungefähr folgende Zusammensetzung: 1. durch Eiskühlung kondensiert etwa 50 pCt. der angewandten Gewichtsmenge, 2. durch Aetherkohlensäure kondensiert etwa 30 pCt. der angewandten Gewichtsmenge, 3. nicht kondensierte Gase etwa 20 pCt. der angewandten Gewichtsmenge. Teil 1 siedet zum größten Teil unterhalb 200° und enthält ein wertvolles Gemisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Olefine und Azetylenderivate) und Fettsäuren, welche sich zu wohlriechenden Estern verarbeiten lassen. Der höher siedende Anteil, aus höheren Fettsäuren bestehend, kann dem Zersetzungsapparate wieder zugeführt werden. Teil 2 enthält neben wenig Kohlenwasserstoffen mit dreifachen Bindungen fast ausschließlich Erythren. Es kann durch Destillation oder über das Tetrabromid gereinigt werden. Teil 3 besteht aus Gasen, die zu Leucht- und Heizzwecken verwendbar sind, sie können direkt zur Heizung des Reaktionsgefäßes verwendet werden. In analoger Weise verfährt man bei der Verwendung von Oelsäureverbindungen enthaltenden Fetten, Oelen oder Wachsen. S.

D. R.-P. 267080 vom 26. IX. 1912, Zus. z. D. R.-P. 267079. Albert Gerlach und Rudolf Koetschau in Hannover. Verfahren zur Gewinnung von Erythren und anderen ungesättigten Verbindungen. In dem Verfahren des Hauptpatentes (s. vorstehend) werden an Stelle von Oelsäure u. dgl. Wollfett und andere cholesterinhaltige Stoffe verwendet. Das Wollfett wird am besten wasserfrei zersetzt. Als weitere Stoffe kommen Gallenstoffe, z. B. Rindergalle, in Betracht. S.

D. R.-P. 267040 vom 21. VI. 1912, Zus. z. D. R.-P. 247145. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Erythren und Isopren. Statt der im Hauptpatent verwendeten Halogenammoniumhalogenide der Formel

$$\underset{\text{Hal.}}{CH_3 \cdot CH} - CH_2 - \underset{\text{Hal.}}{CH_2\,N} \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \text{ und}$$

$$\underset{\text{Hal.}}{CH_3 \cdot CH} - \underset{CH_3}{CH} - CH_2 - \underset{\text{Hal.}}{N} \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$$

werden Halogenammoniumhalogenide von analoger Konstitution, in denen die mit dem Stickstoff verbundenen Methylgruppen ganz oder zum Teil durch Aethyl ersetzt sind, der Destillation mit ätzenden Alkalien oder Erdalkalien unterworfen. Es wird z. B. die Lösung von 1 Teil des durch Vereinigung der Oxybase

$$\underset{OH}{CH_3 \cdot CH} - \underset{CH_4}{CH} - CH_2 - \underset{I}{N} \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{cases}$$

mit Jodäthyl erhältlichen Ammoniumjodids in etwa 5 Teilen Wasser mit Chlorwasserstoffgas bei 0° gesättigt und 24 Stunden lang im geschlossenen Gefäß im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Verdampfen der Lösung im Wasserbade oder nach Entfernung von Wasser und überschüssigem Chlorwasserstoff auf andere geeignete Weise bleibt das Chlorammoniumjodid

$$CH_3 - \underset{Cl}{CH} - \underset{CH_3}{CH} - CH_2 - \underset{I}{N} \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{cases}$$

als brauner Sirup zurück, der mit gepulvertem Aetzkali oder Natron oder auch mit Kalk oder Barythydrat mit oder ohne Zusatz von etwas Wasser oder Alkohol der Destillation unterworfen wird. Schon bei gelinder Wärme destilliert Isopren lebhaft über. Es wird in einer mit Eis gekühlten Vorlage aufgefangen, von Diäthylamin durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure befreit, getrocknet und destilliert. S.

D. R.-P. 266402 vom 10. I. 1912. Dr. Iwan Ostromisslensky und Gesellschaft für Fabrikation und Vertrieb von Gummiwaren „Bogatyr" in Moskau. Verfahren zur Herstellung von Isopren und seinen Homologen aus Dipenten, seinen Isomeren und Homologen. Man versetzt Dipenten, seine Homologen und Isomeren mit indifferenten, auf Isopren nicht einwirkenden Kohlenwasserstoffen, welche leicht kondensierbar sind. Die Kohlenwasserstoffe können bei gewöhnlicher Temperatur fest oder flüssig sein. Man wählt natürlich Kohlenwasserstoffe, die sich bei den für die Umwandlung des Dipentens bezw. Limonens erforderlichen Temperaturen nicht zu weitgehend zersetzen. Beispielsweise kann man Benzol, Toluol, Xylol, ihre Homologen und Isomeren, Petroläther, Benzin, Naphthalin oder Mischungen dieser Stoffe verwenden. Man erhitzt den betreffenden Kohlenwasserstoff bis zum Sieden und setzt die Dämpfe des letzteren nebst denjenigen des Dipentens der Wirkung einer höheren Temperatur (500—600°) aus.

Es werden z. B. die Dämpfe der siedenden Mischung von 40 Volumprozenten Benzol und Limonen (Siedepunkt der Mischung 108 bis 115°) durch ein kurzes eisernes auf 500—600° erhitztes, vertikal gestelltes Rohr durchgelassen. Das obere Ende der Röhre wird mit einem Rückflußkühler verbunden (Temperatur etwa 50—60°), der seinerseits mit einem Dephlegmator verbunden ist. Die Dämpfe des Rohisoprens gelangen in einen Schlangenkühler, kondensieren sich zu einer Flüssigkeit und werden in einer gut gekühlten Vorlage gesammelt. Während des Prozesses entweicht das Benzol in der Menge von 30—40% vom Gewicht des erhaltenen Rohprodukts der Reaktion, in der Vorlage verdichtet sich dieses zusammen mit dem Isopren und kristallisiert aus dem Rohprodukt aus. Das Rohisopren gießt man vom kristallisierten Benzol ab und unterwirft es dann einer fraktionierten Destillation. Wie ersichtlich, fällt die Konzentration des Benzols in der Reaktionsmischung während des Prozesses immer ab, deshalb ist es notwendig, von Zeit zu Zeit eine neue Menge Benzol hinzuzufügen. Man kann natürlich dasselbe Benzol benutzen, welches sich in der Vorlage ausgeschieden hat, bezw. das beim Fraktionieren erhaltene. Das Benzol fügt man zu der siedenden Ausgangsmischung mittels eines Tropftrichters zu, den man am oberen Ende des eisernen Rohres befestigt. Durch einen zweiten daneben gestellten Tropftrichter fügt man auch Limonen hinzu. Die relative Menge dieser Kohlenwasserstoffe regelt man gemäß der Siedetemperatur der entstehenden Mischung, diese soll 115° nicht überschreiten. In der beschriebenen Weise geht der Prozeß ununterbrochen vor sich. Man erhält das Isopren in der Menge von etwa 75% vom Gewicht des verbrauchten Limonens. Als Nebenprodukte werden fast ausschließlich Amylene beobachtet, schwere Oele und feste Kohlenwasserstoffe bilden sich dagegen fast gar nicht. S.

D. R.-P. 266403 vom 6. VII. 1912. Court Groß in Kristiania. Verfahren zur Herstellung von Isopren. Das Verfahren beruht auf der Spaltung von Terpentinöldämpfen durch erhitztes Kupferoxyd. Wasserfreies Kupferoxyd wird unter Umrühren mit einer vorzugsweise gesättigten Lösung eines Chlorids desselben oder eines anderen Schwermetalls gemischt, wobei eine plastische Masse entsteht, die leicht in geeignete Formen gepreßt und nachher an der Luft oder in der Wärme getrocknet werden kann. Das als plastische Masse verwendete Kupferoxyd wird zu Rohren oder Behältern von beliebiger Art geformt, die dann zur Erreichung der nötigen Festigkeit mit einer geschlossenen metallischen Hülse umgeben werden, oder es werden geschlossene Metallrohre oder andere Gefäße oder Behälter mit der plastischen Masse innen bestrichen. Die Stärke der Schicht soll dabei nur einige Zentimeter betragen. Da die betreffende Masse sehr porös ist und durch geeignete Zusätze noch poröser gemacht werden kann, können die Terpentinöldämpfe die ganze Oxydschicht durchdringen, und infolgedessen entsteht hier eine Kontaktfläche, die im Vergleich zu älteren Verfahren sehr groß ist. Diese Kontaktfläche wird während des Verlaufs des ganzen Prozesses nahezu konstant beibehalten. Die auf eine geeignete Temperatur erhitzten Terpentinöldämpfe läßt man durch die Rohre oder Behälter mit oder ohne Anwendung von Druck streichen. Die katalysierende Wirkung des Kupferoxyds tritt bereits bei einer Temperatur von etwa 260° ein, jedoch wird das Oxyd noch weiter erhitzt. Die Erhitzung darf indessen die Temperatur nicht erreichen, bei der das Oxyd in Gegenwart der Terpentinöldämpfe zu Metall reduziert wird. Diese Reduktion beginnt bei etwa 310° C. Es wird z. B. durch die Verwendung einer plastischen Masse aus Kupferoxychlorid eine Ausbeute von etwa 40% Isopren erhalten. S.

D. R.-P. Nr. 266781 vom 14. II. 1912. (Unionspriorität vom 25. II. 1911.) Dr. Gustav Koller in Forest Gate, England. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseprodukten. Azetylierte Zellulose oder Gemische von Zelluloseazetaten mit anderen Zelluloseestern werden in Gegenwart von ein- oder mehrwertigen Phenolen mit Trichloräthylen und bezw. oder Perchloräthylen behandelt. Die so erhaltenen flüssigen oder halbfesten Massen, die an sich zur Herstellung von Firnissen, zum Imprägnieren von Fasern, Stoffen und zum Ueberziehen von Metallen, Geweben, Leder, Holz, Stroh und dgl. verwendet werden können, werden zwecks Gewinnung zelluloidartiger Produkte zum Trocknen verdampft. K.

Britisches Patent 2777 vom Jahre 1913. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Erythren. Erythren kann erhalten werden, wenn Crotonylalkohol mit wasserabspaltenden Mitteln behandelt wird. Das Verfahren entspricht der Gleichung:

$$CH_3 - CH = CH - CH_2OH = H_2O + CH_2 = CH - CH = CH_2.$$

Als wasserabspaltende Mittel können Kaliumbisulfat, Toluidinbisulfat, wasserfreie Oxalsäure, Phosphorsäure, Aluminiumsesquioxyd, Aluminiumchlorid usw. verwendet werden. Es werden z. B. 5 Gewichtsteile Crotonylalkohol mit 10 Gewichtsteilen Toluidinbisulfat in einem mit Rückflußkühler versehenen Kessel auf 140—160° C. erhitzt. Die Zersetzung tritt sofort ein unter heftiger Gasentwicklung. Unveränderter Alkohol und Wasser destillieren über. Das Gas, welches Erythren ist, kann durch Kältemischung kondensiert werden. Oder es werden 4 Gewichtsteile Crotonylalkohol mit 25 Gewichtsteilen wasserfreier Oxalsäure auf etwa 110—130° C. erhitzt. Erythren wird gebildet und geht als Gas über, welches durch Kältemischung kondensiert werden kann, während Wasser und unveränderter Alkohol abdestillieren. Die gegebenen Beispiele können in weiten Grenzen abgeändert werden. S.

Britisches Patent 2178 vom Jahre 1913. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin und Dr. A. Loose in Hermsdorf. Verbesserungen in der Behandlung von Azetylzellulose. Das britische Patent 27227 vom Jahre 1912 betrifft die Ueberführung von Azetylzellulose in neue Produkte durch Behandlung mit aromatischen Aminen. Eine Ausführungsform besteht darin, daß man Zelluloseazetate mit aromatischen Aminen erhitzt unter Zusatz eines Salzes eines aromatischen Amins, um die Reaktion zu beschleunigen. Vorliegende Erfindung ist eine Verbesserung oder Abänderung des geschilderten Verfahrens. Sie besteht darin, daß nicht das Salz eines aromatischen Amins, sondern andere Salze und Doppelsalze zugesetzt werden, die in einem aromatischen Amin löslich sind oder von einem aromatischen Amin unter Bildung des Aminsalzes zersetzt werden. Solche Salze sind z. B. die Salze von Ammoniak, Hydrazin, Alkylamin, Pyridin, Chinolin, Piperidin und Aethylendiamin und Magnesiumchlorid, Zinkchlorid, Zinkammoniumchlorid und andere Schwermetallsalze. Ebenso können organische und anorganische Verbindungen, die mit aromatischen Aminen unter Bildung von Aminsalzen oder Amiden reagieren, wie Sulfurylchlorid, Phosphoroxychlorid, Benzylchlorid oder Benzolsulfochlorid mit Vorteil zur Beschleunigung der Reaktion verwendet werden. Es wurde ferner gefunden, daß das oben erwähnte bekannte Verfahren und das vorliegende unter Druck ausgeführt werden können, wodurch das Erhitzen abgekürzt werden kann. Das ist von besonderem Vorteil, wenn sehr viskose Zelluloseazetate behandelt werden sollen. Werden solche Azetate mit aromatischen Aminen im offenen Kessel erhitzt, so brauchen sie viel längere Zeit zur Verseifung als weniger viskose Azetate. Die sukzessive Verseifung mit der Anwendung von Druck ist nicht nur erfolgreich, wenn in aromatischen Aminen gelöste Zelluloseazetate auf höhere Temperatur erhitzt werden, sondern auch wenn die Aminlösung des Azetats mit anderen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Benzol oder Pyridin versetzt wird, ob dabei eine Fällung eintritt oder nicht. Die Reaktion tritt sogar ein, wenn das Azetat unter Druck trocken oder in dem Zustande erhitzt wird, wie es aus dem Azetylierungsgemisch durch organische Lösungsmittel erhalten wird, z. B. in alkoholischer Suspension. Die Löslichkeitsstufen sind dieselben wie im britischen Patent 27227 vom Jahre 1912. Das Produkt wird erst löslich in Azeton, kurz danach auch in Essigester. Bei weiterem Erhitzen tritt die Löslichkeit in Azeton zurück, die Löslichkeit in Essigester und Chloroform nimmt nach und nach ab, kann aber, besonders beim Chloroform, durch Zusatz von Alkohol längere Zeit erhalten werden. Die immer abnehmende Löslichkeit in Essigester und Chloroform entspricht einer wachsenden Löslichkeit in heißen Mischungen von Benzol und Alkohol. Die Azetate, die eine klare Lösung mit einer Mischung von heißem Benzol und Alkohol geben, sind in der Regel auch löslich in warmem verdünnten Aethylalkohol. Wird weiter mit einem Amin erhitzt, so verschwindet die Löslichkeit in einem Gemisch aus heißem Benzol und Alkohol und in reinem Azeton nach und nach und es zeigt sich eine steigende Löslichkeit in wäßrigem Azeton, verdünntem Aethyl- und Methylalkohol und verdünnter Essigsäure. Der Grad, bis zu dem das Lösungsmittel verdünnt werden kann, wächst mit der Dauer des Erhitzens. Das Endprodukt der Reaktion wird erhalten, wenn infolge der Abspaltung der Azetylgruppen eine krümlige oder pulverige Zellulose erhalten wird, die im Gegensatz zu dem Ausgangsstoff in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und in verdünnter Aetznatronlösung leicht löslich ist. Reaktionstemperatur, Dauer des Erhitzens, Beziehung zwischen Konzentration und Menge des verwendeten Amins hängen davon ab, welches Azetat man erhalten will. Die Isolierung des Reaktionsproduktes kann erfolgen durch Wegschaffen oder Ansäuern des Amins oder durch Fällen mit einem organischen Lösungsmittel. Das in den nachfolgenden Beispielen verwendete Azetat hatte einen Essigsäuregehalt von 58—59%, gab mit Chloroform eine klare Lösung, war aber nur wenig löslich in warmem Azeton. Beim Erhitzen mit Anilin ohne Druck war ein 4—5stündiges Erhitzen nötig, um Löslichkeit in Azeton und Essigester zu erzielen. Es wurden z. B. 10 Teile Zelluloseazetat unter Rückflußkühlung mit 100 Teilen Anilin unter Zusatz von 0,2 Teilen salzsaurem Diäthylamin oder schwefelsaurem Chinolin 2 Stunden oder von 0,1 Teil Aethylendiaminhydrochlorid 2½ Stunden oder von 0,3 Teilen Zinkchlorid 3 Stunden erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildete eine klare Lösung mit Azeton, Essigester oder Chloroform. Oder es wurden 10 Teile Zelluloseazetat in 200 Teilen o-Toluidin gelöst und 1 Stunde im Autoklaven auf 220° C. erhitzt. Das Reaktionsprodukt war löslich in Azeton, Essigester und Chloroform. S.

Britisches Patent 12090 vom Jahre 1913. Benno Borzykowski in Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung künstlicher Gebilde aus Viskose. Nach bekannten Verfahren werden Fäden, Films usw. aus Viskose mittels saurer Lösungen oder Mineralsalze hergestellt. Die Produkte sind aber nicht genügend und entsprechen nicht den zu stellenden Anforderungen. Sie werden im Laufe der Zeit fleckig oder brüchig und verlieren ihren Glanz, sie können dann auch nicht mehr gleichmäßig gefärbt werden infolge der Zersetzungsprodukte des Xanthats, die Schwefel auf der Faser ablagern. Es wurde versucht, diese Nachteile durch Zusatz höherer Alkohole wie Glykose oder beträchtlicher Mengen von Fettsäuren zu beheben, oder dadurch, daß man die Produkte zuletzt mit Salzen behandelte, die Affinität zu Schwefel haben. Die vorliegende Erfindung beruht auf der überraschenden Beobachtung, daß durch Zusatz von organischen Nitrosobasen, z. B. p-Nitrosodimethyl- oder -diäthylanilin

oder ähnlichen oder ihren Salzen zu den gewöhnlichen Fällbädern für Viskose, z. B. Alkalichloriden, Sulfaten oder dergleichen in neutralen oder sauren Lösungen den erzielten Produkten technisch wertvolle Eigenschaften verliehen werden. Schon ein geringer Zusatz der Nitrosokörper zu den kalten oder warmen Fällbädern verhindert die Zersetzung des Zellulosexanthogenats, welche zu der Abscheidung von Schwefel führt, weil er die Oxydation verhindert und der erzielte Faden, Film oder dergl., der in dem Fällbade erhalten wird, ist schon in nassem und rohem Zustande durch Glanz, Durchsichtigkeit und Beständigkeit ausgezeichnet. Beim Spinnen der Viskose kann der Faden unmittelbar, nachdem er das umlaufende Fällbad verlassen hat, auf Spulen, Haspel usw. aufgewickelt werden. Die Spulen oder Haspel rotieren in einem schwach alkalischen Bade, z. B. von Natriumsulfid. Auf diese Weise wird der Schwefel entfernt und gleichzeitig scheiden sich die oben genannten Basen aus der Lösung auf den Fäden aus, werden da zu den Aminobasen reduziert, z. B. zu p-Aminodimethyl- oder -diäthylanilin und bilden so einen vor Oxydation schützenden Ueberzug. Gleichzeitig verhindern sie, daß die feinen Fäden mit einander verkleben, so daß ein Garn von feiner seidenartiger Struktur erhalten wird. Bei darauffolgender Behandlung mit schwachen Säuren wird Zellulosehydrat erhalten und gleichzeitig gehen die Aminobasen als Salze in Lösung. Sie können, wenn das Bad genügend angereichert ist, wiedergewonnen werden und bilden ein wertvolles Nebenprodukt. Die durch dies Verfahren aus Viskose erhaltenen Produkte sind durch ihre große Festigkeit und ihren Glanz bemerkenswert, sie haben eine helle Farbe und sind ungewöhnlich beständig und elastisch. Die Fäden sind daher für alle Textilzwecke brauchbar, besonders zum Weben als Schuß und als Kette und erfüllen alle Anforderungen. Die fertigen Artikel ändern an der Luft oder am Lager ihre Eigenschaften und ihr Aussehen nicht und können gleichmäßig gefärbt werden. Die Zusammensetzung des Fällbades kann schwanken, es kann z. B. bestehen aus 15 Teilen Kochsalz, die in 100 Teilen Wasser gelöst sind, 10 Teilen Ammoniumsulfat und 0,5 Teilen p-Nitrosodimethylanilin, letztere werden zunächst in Schwefelsäure gelöst. Die Viskosefäden werden in diesem Bade vollkommen zersetzt, sie gehen auf eine Spule, die in einer auf 60—70° C. erhitzten Lösung von 10 Teilen Ammoniumsulfat und . 5 Teilen (? d. Ref.) Natriumsulfid in 100 Teilen Wasser mit geeigneter Geschwindigkeit sich dreht. Von dem Fäll- oder Zersetzungsbade gehen die Fäden durch eine geeignete Führung zu Haspeln, die sich ebenfalls in der alkalischen Lösung drehen, danach werden die fertigen Fäden abgeteilt. S.

Belgisches Patent 253754. F. E. Matthews, E. H. Strange und H. J. W. Bliß. Verbesserungen in der Herstellung von Butadien und seinen Homologen. Man behandelt ein primäres Glykol oder ein sekundäres Glykol so, daß zwei Moleküle Wasser entfernt werden, und zwar mit Hitze oder mit einem wasserabspaltenden Mittel oder mit zwei Molekülen Chlorwasserstoffsäure. S.

Belgisches Patent 255401. Société anonyme des Soieries de Maransart, L. Leduc und H. Jacquemin in Couture Saint-Germain und Maransart. Vorrichtung zum Umfüllen von Kollodium ohne Druckluft. Die Erfindung besteht in der Benutzung einer Schnecke zum Umfüllen des Kollodiums. S.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

Französisches Patent Nr. 457743. Ludwig Grote und Joseph Léopold Rostau. Verfahren zur Herstellung eines Leimes oder einer organische und anorganische Stoffe zusammenklebenden Masse. Man läßt Formaldehydlösung von (20—40%) auf Stärke (Kartoffelstärke) in Gegenwart von Hypochloriten oder Chloriden nach eventuellem Zusatz von Fischleim einwirken. Eventuell setzt man dem erhaltenen Produkt noch Teer, Harz, Magnesit, und Zellulose zu. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Französisches Patent 458979. Frans Steimmig. Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Zellulose, besonders Fäden und Häutchen aus Viskose. Man unterscheidet im allgemeinen zwischen sauren und alkalischen Fällbädern, die letzteren verdienen ohne Zweifel den Vorzug, da das Alkali die Zellulose nicht angreift, jedenfalls viel weniger angreift als die in konzentriertem Zustande verwendete Säure. In der Tat hat sich bei der Fabrikation der Kupferseide eine vollständige Umwälzung zu Gunsten der alkalischen Fällbäder vollzogen. Anders ist es bei der Herstellung der Viskoseseide. Hier verwendet man in der Praxis ausschließlich saure Fällbäder, was sich daraus erklärt, daß die Viskose eine in Alkali lösliche Zelluloseverbindung enthält und also nicht durch Alkalien in unlöslichen Zustand übergeführt werden kann. Gleichwohl wäre es vorteilhaft, für die Herstellung von Zellulosegegenständen aus Viskose ein alkalisches Fällbad zu haben. Man weiß schon lange, daß man Viskose durch konzentrierte Lösungen neutraler Salze koagulieren kann (D. R.-P. 70999), diese Art der Koagulation kann aber praktisch zur kontinuierlichen Herstellung von Gegenständen aus Zellulose nicht benutzt werden, weil der Gehalt der Flüssigkeit an Alkali rasch steigt und bald die Koagulation verhindert. Es wurde nun gefunden, daß man sehr brauchbare Fällbäder dadurch herstellen kann, daß man Lösungen neutraler Salze mit einer gewissen Menge Ammoniaksalz, z. B. Ammoniumsulfat versetzt. So gibt eine konzentrierte Lösung von Kochsalz mit einem Gehalt von nur 10% Ammoniumsulfat ein vollkommen brauchbares Fällbad. Das war nicht vorauszusehen, denn man mußte nach den Angaben des D. R.-P. 108511 annehmen, daß nur eine ganz konzentrierte Lösung von Ammoniumsulfat mit 30—40% Gehalt, also etwa dem drei- bis vierfachen der oben angegebenen Menge, als Fällbad brauchbar sein würde, denn es ist unmöglich, mit einer 10%igen Lösung von Ammoniaksalz einen Faden zu erhalten. Das Fällbad ist zu Anfang neutral und das freie Alkali der Viskose verbindet sich während des Spinnens mit der Säure des Ammoniaksalzes, wird also neutralisiert. Das ebenfalls in der Viskose enthaltene Alkalisulfid bildet Ammoniumsulfid und dieses, zusammen mit dem freien, in dem Bade gelösten Ammoniak, macht das Bad alkalisch. Infolgedessen wirkt das Bad ganz besonders günstig auf den Faden ein, sogar bei konstant wachsendem Gehalt an Alkalisulfid. Vor dem Fällbad des D. R.-P. 108511 hat das angegebene Bad den Vorteil des niedrigeren Preises, es kann mit den sauren Fällbädern mit Erfolg konkurrieren. Die den Fällbädern aus neutralen Salzen gemäß der Erfindung zuzusetzenden Mengen Ammoniumsulfat sind nur geringen Schwankungen unterworfen. Der Zusatz richtet sich nach der Art des herzustellenden Zellulosegebildes und muß z. B. bei groben Fäden wie Roßhaar anders sein als bei feinen wie Kunstseide. Die zuzusetzende Menge muß jedesmal praktisch ausprobiert werden, sie wird aber schon des Preises wegen möglichst niedrig gehalten. Auch das zu verwendende Neutralsalz, Kochsalz, Glaubersalz, Chlormagnesium oder Chlorcalcium wird praktisch ausprobiert. Wie bei den sauren Fällbädern ist es auch hier vorteilhaft, ein reduzierendes Salz oder ein Oxydationsmittel zuzusetzen, um den Glanz des Fadens zu erhöhen. Man kann ferner dem Fällbade die in den D. R.-P. 152743 ond 153817 erwähnten Metallsalze zusetzen, die mit dem Alkalisulfid unlösliche Sulfide liefern. Es ist dies jedoch nicht notwendig, da die neuen Fällbäder dem Faden keine klebrigen Eigenschaften verleihen. Nachdem die Fäden oder Häutchen das Fällbad verlassen haben, werden sie auf eine in einer geeigneten Salzlösung sich drehende Walze aufgewickelt. Dadurch werden sie gereinigt, man fixiert sie dann vollständig, besonders mit verdünnter Säure, wäscht dann mit Wasser und trocknet. Die weitere Behandlung geschieht in der üblichen Weise. Das Produkt zeichnet sich außer durch seinen geringen Herstellungspreis durch Festigkeit und Haltbarkeit aus. S.

Belgisches Patent 255192. A. Pellerin in Trouville. Verbesserungen an Verfahren und Einrichtungen zur Herstellung von Fäden oder Gebilden aus Zellulose. Man läßt eine Zelluloselösung unter Druck durch Kapillaröffnungen in einen Strom Fäll- und Fixierflüssigkeit eintreten, dessen Schnelligkeit geregelt wird nach der der Zelluloselösung beim Austreten aus den Kapillaröffnungen. S.

Belgisches Patent 255026. C. Shrager und R. D. Lance. Verfahren zur Herstellung von Kunstseide aus Viskose oder Nitrozellulose. Man gibt so der Lösung der Viskose oder Nitrozellulose Metallresinate von hohem Schmelzpunkt, um eine Kunstseide zu erhalten, die der Einwirkung kochenden Wassers widersteht. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 266617 vom 9. III. 1912. Nürnberger Zelluloidwaren-Fabrik Gebrüder Wolff in Nürnberg. Verfahren zur Herstellung von Steuerrädern für Motorfahrzeuge u. dgl. Das Verfahren vollzieht sich in der Weise, daß zunächst eine dem Radkranz entsprechende Form hergestellt und um das fertige Radkreuz derart gelegt wird, daß die Arme des Kreuzes in die Form eintreten. Darauf wird die Form mit einer nachträglich abbindenden Masse, beispielsweise Steinholz o. dgl., ausgefüllt. Nach dem Abbinden ist eine vollkommen starre, unlösbare Verbindung zwischen der Masse und dem Radkreuz hergestellt, so daß das Steuerrad die erforderliche Festigkeit und Dauerhaftigkeit besitzt. Die Form selbst kann aus beliebigem Material bestehen und entweder nach dem Abbinden der Masse entfernt werden oder aber derart ausgebildet sein, daß sie nicht entfernt zu werden braucht, sondern einen das Steinholz o. dgl. umgebenden Mantel bildet. Im letzteren Falle ist es zweckmäßig, die Form aus Zelluloid herzustellen, um dessen wertvolle Eigenschaften auch für Steuerräder o. dgl. nutzbar zu machen, ohne daß ihre Festigkeit leidet. Die zur Herstellung des Radkranzes verwendete Masse besitzt ein erhebliches Gewicht, so daß es unter Umständen vorteilhaft ist, in die Form einen Kern einzulegen, so daß der fertige Radkranz einen ringförmigen Hohlraum erhält, der sein Gewicht wesentlich verringert, seine Festigkeit aber nicht beeinträchtigt. Der Kern kann aber auch aus einem derartigen Stoff, beispielsweise Rohr o. dgl., bestehen, daß seine nachträgliche Entfernung nicht erforderlich ist, da er an sich schon das Gewicht des Radkranzes verringert. H.

Schweizerisches Patent Nr. 59409. La Soie Artificielle Société Anonyme Française in Paris. Vorrichtung zur Verarbeitung von Zellulose. Bei Herstellung von Alkalizellulose ist es nötig, die Zellulose zunächst mit Lauge zu behandeln und dann zu pressen. Um beides ohne weiteren Transport aus dem Tränkbade zur Presse ausführen zu können, ist die Presse mit dem Flüssigkeitsbehälter vereinigt, indem in dem Laugebassin eine bewegliche Pressplatte vorgesehen ist, welche die zwischen ihr und einer als Pressenwiderlager ausgebildeten Bassinwand aufgeschichtete Zellulose, nachdem die im Bassina befindliche Lauge in der erforderlichen Weise gewirkt hat, zusammenpreßt. H.

Wirtschaftliche Rundschau.

Frachtermäßigung für Kalkspalthäute. Ueber die Aufnahme von Kalkspalthäuten in die Stelle „Felle und Häute" des Spezialtarifs I wurde in der letzten Sitzung der ständigen Tarifkommission der deutschen Eisenbahnen beraten.

Starke Häute, namentlich Rindshäute, seltener Roßhäute, Kalbteile und Schweinshäute, werden zur Gewinnung dünneren Leders auf Maschinen gespalten, nachdem sie gewässert, zur Lockerung der Haarwurzeln in ein Kalkbad gelegt, von Fleisch- und Fettteilen und Schmutz befreit und enthaart worden sind. Der obere Teil der Haut, die „Narbenhaut", wird in der Gerberei selbst weiterverarbeitet, der untere Teil, der „Spalt" oder „Kalkspalt", von einem Teil der Gerbereien, die auf seine weitere Bearbeitung nicht eingerichtet sind, an andere Gerbereien versandt und dort weiter bearbeitet. Beschädigte oder zu dünne Teile des Spaltes, die sich zur weiteren Bearbeitung nicht mehr eignen, werden abgeschnitten und als Leimleder verwendet.

Bei dem Spalten wird ein Teil der an der Haut aufgenommenen Kalkbrühe durch die Walzen, die sie an das Messer führen, ausgepreßt. Der Rest der Kalklösung, der der Haut nach dem Spalten noch anhaftet, wird erst in der Gerberei, die den Spalt verarbeitet, ausgewaschen. Die Spalte heißen daher „Kalkspalte". Diese Kalkung dient zugleich zur Konservierung des Spaltes und genügt in der Regel für diesen Zweck, zuweilen wird der Spalt auch nochmals gekalkt. Nur in der heißen Jahreszeit, bei längerer Lagerung oder längerer Dauer der Beförderung werden noch besondere Konservierungsmittel angewendet, die Spalte werden entweder gesalzen oder „gepickelt", d. h. mit einer Lösung von Kochsalz und einer Säure, in der Regel Schwefelsäure, behandelt. Gepickelt sind hauptsächlich die aus überseeischen Ländern, namentlich den Vereinigten Staaten, eingehenden Spalte, während für den Versand innerhalb Deutschlands und der angrenzenden Länder das Salzen genügt. In jedem Falle werden die zur weiteren Verarbeitung bestimmten ungegerbten Spalte erst versandt. Sie dienen zur Herstellung von Leder geringerer Güte auch in Verbindung mit der Kunstleder-Industrie.

Der Wert des Spaltes richtet sich nach der gröberen oder feineren Faserung, der Unversehrtheit und der Stärke der Haut. Er ist immer geringer als der der rohen Haut, kommt ihr zuweilen nahe, beträgt aber oft auch nur die Hälfte oder weniger. Folgende Preise sind der berichtenden Verwaltung für 100 kg genannt worden:

	Rohe Häute	Spalte
Stierhäute	120—130 Mk.	72—30 Mk.
	120 „	30 „
Rindshäute	120—150 „	80—100 „
	120—140 „	80—110 „
Kalbfelle	200 Mk. und mehr	70—80 „
	180—200 Mk.	50—100 „

Kuponspalte, Spalte, die nur das Kernstück der Haut, ohne die Kopf- und Bauchhaut, enthalten, stehen höher im Preise, Stückenspalte, d. h. Stücke von Spalten, die noch verarbeitet werden, weil sie zu wertvoll sind, um unter das Leimleder geworfen zu werden, sind wesentlich billiger. Die Bearbeitung, welche die Spalte erfahren haben, wenn sie versandt werden, ist zwar noch kein Teil des Gerbens, jedoch können die Spalte nicht mehr als rohe Häute betrachtet werden, sie tarifieren daher nach der allgemeinen Wagenladungsklasse. Bis vor einigen Jahren wurden sie vielfach fälschlich nach Spezialtarif I abgefertigt. Die Tarifierung der Spalte hat in der neueren Zeit für die Lederindustrie an Bedeutung gewonnen. Einerseits ist der Bedarf an dünneren Ledern, namentlich für Möbel- und für Kraftwagenbezüge, auch für Damentaschen und die Schuhfabrikation gestiegen. Im besonderen wird auch infolge der starken Preissteigerung der Häute an Stelle von Kalb- und Ziegenleder jetzt vielfach gespaltenes Rindsleder verwendet. Es fallen deshalb jetzt Spalte in erheblich größeren Mengen an, während früher die stärkeren Häute überwiegend ungespalten zur Herstellung von Sohlenleder benutzt wurden. Auch scheinen infolge der fortschreitenden Spezialisierung in der Lederindustrie jetzt eine größere Zahl von Gerbereien, die ihre Spalte früher selbst bearbeiteten, dieselben jetzt an andere Gerbereien abzugeben. Andererseits hat sich infolge der Steigerung der Rohhautpreise, mit denen die Lederpreise nicht ganz in Einklang geblieben sind, auch das Verwendungsgebiet der Spalte wesentlich erweitert. Während früher die verhältnismäßig geringen Mengen, die anfielen, fast nur auf Brandsohlleder verarbeitet wurden, wird jetzt das aus Spalten gewonnene Leder auch als billiger Ersatz für Narbenleder aller Art verwendet. Durch Pressung wird ihm das Aussehen des Narbenleders gegeben.

Zur Unterstützung des Detarifierungsantrags ist geltend gemacht worden, der Absatz der Spalte stoße im Inland auf Schwierigkeiten, ein großer Teil müsse ausgeführt werden. In den Empfangsländern, hauptsächlich Frankreich und Belgien, stoße die deutsche Einfuhr auf den scharfen Wettbewerb der Vereinigten Staaten. Diese Darstellung scheint aber nicht zuzutreffen, wie die von der berichtenden Verwaltung angestellten Ermittlungen ergeben haben. Die Nachfrage nach Spalten scheint im Gegenteil im Inlande sehr lebhaft zu sein. Die Gerbereien, die Spalte abgeben, sind hauptsächlich in der Rheinprovinz und in Süddeutschland ansässig, von dort werden die Spalte nach allen Teilen des Reiches versandt. Bei der gegenwärtigen Frachtlage ist es für die west- und süddeutschen Gerbereien vorteilhafter, ihre Spalte nach Frankreich oder Belgien abzugeben, als an weiter entfernte inländische Gerbereien, denen dadurch der Einkauf erschwert ist. Die Frachtermäßigung würde deshalb nicht ausschließlich im Interesse der Versender, sondern vor allem auch im Interesse der deutschen Gerbereien liegen, die Spalte auf größere Entfernungen beziehen und ihre Wettbewerbsfähigkeit gegen die ausländischen Gerbereien stärken.

Die wirtschaftlichen Verhältnisse lassen mithin die beantragte Detarifierung begründet erscheinen. Für den Antrag spricht auch, daß der Wert der Spalte geringer ist als der der rohen Häute, und daß sie für den Empfänger, wie diese, Rohmaterialien sind und dem vollen Gerbverfahren unterworfen werden müssen. Auch der Zolltarif stellt die Spalte den rohen Häuten gleich. Immerhin möchte die Detarifierung im Interesse der deutschen Versender auf lose verladene, nur gekalkte oder gesalzene Spalte beschränkt werden, um die aus überseeischen Ländern eingehenden, gepickelten und in Fässer gepackten Spalte von der Frachtermäßigung auszuschließen. Die Bezeichnung „Kalkspalte" scheint für den Tarif nicht geeignet zu sein, wenn sie anscheinend auch allgemein üblich ist. Diese Spalte sind zwar regelmäßig gekalkt; die Kalkung ist jedoch für das Wesen der Ware nebensächlich. Die Verwaltung möchte die Bezeichnung „Spalte von ungegerbten Häuten" empfehlen. Die Bezeichnung „Spalte" allein dürfte nicht genügen, weil auch angegerbte und gegerbte Häute gespalten werden. Hinzuzufügen wäre: „naß gekalkt, auch gesalzen". Die gesalzenen Spalte den nur gekalkten gleichzustellen, dürfte der Billigkeit entsprechen. Der Zusatz „naß" wird für erforderlich gehalten, weil es nicht ausgeschlossen zu sein scheint, daß getrocknete Spalte als Ersatz für Transparent- oder Pergamentleder verwendet werden. Transparent- oder Pergamentleder werden ungegerbte Häute genannt, die nach dem Kalkbade nur gereinigt, gespannt und getrocknet und dadurch durchscheinend werden.

Ueber den Antrag sind der berichtenden Verwaltung in größerer Zahl Gutachten von Handelskammern zugegangen, die mit einer Ausnahme den Antrag sämtlich unterstützen. Die Handelskammer Görlitz hält ihn an sich für gerechtfertigt, will ihn aber nur befürworten, wenn zugleich lohgares Spaltleder und lohgare Spaltlederabfälle in den Spezialtarif II versetzt würden. Es existierten eine große Zahl von Spaltlederzurichtereien, die nur fertig gegerbte Spalte einkaufen können, weil sie auf das Gerben nicht eingerichtet seien. Der Handel mit Kalkspalten vollziehe sich dagegen nur zwischen größeren Lederfabriken. Durch einseitige Verbilligung der Fracht für Kalkspalte würden die Verarbeiter lohgarer Spalte geschädigt, teils sogar in ihrer Existenz schwer bedroht werden. Wahrscheinlich soll damit der Befürchtung Ausdruck gegeben werden, daß die Frachtverbilligung für Kalkspalte Gerbereien, die sie jetzt selbst verarbeiten, bewegen könnte, sie in unverarbeitetem Zustande abzugeben, und daß dadurch den Betrieben, die fertiges Spaltleder beziehen, der Einkauf erschwert werden würde. Es kann indessen nicht angenommen werden, daß die Tarifermäßigung in größerem Umfang Aenderungen in der Arbeitsverteilung zwischen den Gerbereien herbeiführen würde, und, selbst wenn diese Folge eintrete, so ist nicht einzusehen, warum die Spaltlederzurichtereien dann nicht Spaltleder von den Gerbereien beziehen könnten, an die andere Gerbereien die früher selbst verarbeiteten Spalte abgaben. Die berichtende Verwaltung hält deshalb die Bedenken der Handelskammer Görlitz nicht für begründet.

Sie beantragte darauf, der Stelle „Felle und Häute" des Spezialtarifs I folgende Fassung zu geben:

„Felle und Häute:
1) rohe, grün, gesalzene usw. wie jetzt;
2) Spalte von ungegerbten Häuten, naß, gekalkt, auch gesalzen, lose verladen."

Nachdem der Berichterstatter des Verkehrsausschusses sich namens des Ausschusses mit den Berichtsausführungen einverstanden erklärt hatte, wurde bei der Abstimmung der Berichtantrag auf beiden Seiten, vom Verkehrsausschuß als Vertreter der Verkehrsinteressenten, und von der Tarifkommission, als Vertreterin der Eisenbahnverwaltungen einstimmig angenommen.

Sobald nun die Generalkonferenz den Beschluß genehmigt hat, wird, wenn kein wirksamer Widerspruch innerhalb einer bestimmten Frist erhoben wird, die Frachtermäßigung voraussichtlich im zeitigen Frühjahr 1914 in Kraft treten.

Amtliche Zolltarifauskünfte und Entscheidungen in Deutschland. Einfuhr von mit Zellhorn überzogenen Kragenstützen aus Messing oder Stahl (Tarifnummer 640). Nach der Anzeige eines Reichsbevollmächtigten für Zölle und Steuern gingen früher bei einer Zollstelle seines Dienstbezirkes aus Oesterreich-Ungarn unter der Bezeichnung „lackierte Kragenstützen" in erheblichen Mengen Kragenstützen ein, die aus feinem, wellenförmig gebogenem, federnden Messing- oder Stahldraht hergestellt und mit einem schwarzen oder weißen Zellhornüberzuge versehen waren und die deshalb nach der Tarifnummer 640 mit 200 Mk. für einen Doppelzentner verzollt wurden. Seit einiger Zeit hat die Einfuhr dieser Ware über die bezeichnete Zollstelle aufgehört. Ausgeschlossen ist nicht, daß sie anderwärts zu einem niedrigeren Zollsatze eingeführt wird.

Einfuhr von Schirmgriffen aus Holz in Verbindung mit Steinnuß und Galalith (Tarifnummer 640). Bei einer hamburgischen Zollstelle sind aus Wien Schirmgriffe eingegangen, die

aus einem hellen und einem dunklen Holze zusammengesetzt waren, am oberen Ende einen Knopf aus Steinnuß aufwiesen und an der Verbindungsstelle der beiden Holzteile einen Ring von Galalith trugen. Dieser Ring hat ausschließlich den Zweck, die Ware zu verfeinern und ihr ein gefälligeres Ansehen zu geben. Zur Befestigung oder Verbindung der beiden Holzteile dient er nicht. Die Schirmgriffe sind daher als Waren teilweise aus Galalith nach der Tarifnummer 640 mit 200 Mk. für einen Doppelzentner verzollt worden. Nach einer Behauptung des Einbringers werden Schirmgriffe der in Rede stehenden Art von anderen, nicht namentlich bezeichneten Zollstellen als Holzware in Verbindung mit Steinnuß nach der Tarifnummer 630 mit 30 Mk. für einen Doppelzentner zur Verzollung gezogen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß diese Angabe zutrifft; jedenfalls können die Abfertigungsbeamten bei oberflächlicher Untersuchung der Ware leicht zu der Annahme gelangen, daß der Verbindungsring aus dem gleichen Stoffe wie der Knopf am oberen Teile des Schirmgriffs, nämlich aus Steinnuß, besteht.

Tarifnummer 223. Isoliermasse für technische Zwecke. Zollfrei. Die als Isoliermasse für technische Zwecke bezeichnete Ware besteht in einer feuchten grauen Masse von modrigem Geruche. Sie enthält nach der chemischen Untersuchung: 58,3 Proz. Wasser, 6,6 Proz. organische Stoffe und 35,1 Proz. Mineralstoffe. Die organischen Stoffe bestehen nach dem Ergebnis des mikroskopischen Prüfung in Stengelteilen, die auch deutlich in der Ware hervortreten und augenscheinlich von Gräsern herrühren. Die Mineralstoffe bestehen aus Silikat (Ton); es wurden festgestellt: in Salzsäure unlösliches Silikat: 24,9 Proz., Eisenoxyd und Tonerde: 5,6 Proz., Kalk: 1,8 Proz., Magnesia: 1,6 Proz., Sulfate und Chloride: Spuren. Es liegt demnach ein Gemenge von Ton mit Pflanzenteilen (Stengeln) vor, das mit Wasser angerührt ist. Die Ware ist mangels einer besonderen Tarifvorschrift für das Gemenge nach dem vorwiegenden Bestandteil wie Ton zollfrei zu belassen. Verwendungszweck: Isolieren von Dampfkesseln und Röhren. Herstellungsland ist Schweden.

Tarifnummer 343. Imprägniermasse für elektrische Kabel. Zollsatz 25 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Imprägniermasse für elektrische Kabel bezeichnete Ware ist eine grünbräunliche, ziemlich steife und stark fadenziehende Masse. Die chemische Untersuchung ergab außer Wasser: 0,004 Proz. Mineralbestandteile (Asche), 47,570 Proz. unverseifbare Anteile (Mineralöl) und 52,250 Proz. Harz. Die Säurezahl beträgt 95,8. Kautschuk oder Weingeist sind in ihr nicht enthalten. Hiernach handelt es sich um eine Auflösung von mehr als 5 Proz. Harz in Mineralöl. Die Ware ist deshalb wie Lackfirnis zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Lacke" Ziffer 1. Das Herstellungsland ist nicht genau bekannt, wahrscheinlich Amerika.

Tarifnummer 404. Strohgaton. Zollsatz 450 Mk. für einen Doppelzentner. Ein plüschartiges, zur Gewinnung von Damenhüten bestimmtes, gefärbtes Gewebe. Das dichte körperbindige Grundgewebe besteht aus Baumwolle. Der aufgeschnittene, sehr lange, sperrige und grobe Flor ist aus Kunstseide hergestellt. Er besitzt zwar einen erheblichen Glanz, indessen einen harten, strohigen Griff und erinnert auch im Aussehen an fein zerfasertes Stroh. Eine derartige Ware ist nach der Tarifnummer 404 mit 450 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 640. Einfuhr von Knöpfen aus Galalith. Im Postverkehr sind neuerdings Knöpfe aus Oesterreich eingegangen, die nach der Inhaltserklärung aus Nuxulithin (Steinnußersatz) bestehen sollen. Diese Angabe war offenbar gewählt worden, um die Zuweisung der Ware zu der Tarifnummer 646 (Zollsatz 150 Mk. vertragsmäßig 45 Mk. für einen Doppelzentner) herbeizuführen. Durch die Untersuchung der schwärzlichen, glänzenden und hornähnlich aussehenden Kleiderknöpfe ist aber festgestellt worden, daß sie nicht aus Steinnuß oder ähnlich harten Nüssen hergestellt, sondern wegen ihres chemischen Verhaltens — beim Veraschen trat ein widerlicher Geruch auf; der Gehalt an Mineralbestandteilen wurde zu 7,85 Proz. ermittelt; bei längerem Behandeln mit heißem Wasser ließen die Knöpfe eine Quellung wahrnehmen, und die sie zusammensetzende Masse wurde weich und biegsam; rauchende Salpetersäure zersetzte diese unter Abspaltung eines schweren gelbweißen Niederschlages, der auf das Vorliegen von Galalith hinweist — als Knöpfe aus Galalith zu bezeichnen und demzufolge der Tarifnummer 640 (Zollsatz 200 Mk. für einen Doppelzentner) zuzuweisen sind.

Tarifnummer 521. Hutledersatz. Zollsatz 150 Mk. für einen Doppelzentner. Die Probe stellt sich dar als Hutledersatz aus mit Papier unterklebtem und mit Näharbeit versehenem Pegamoid (mit Zellhorn überstrichenem Gewebe) Hutledersatz von dieser Beschaffenheit ist nach der Tarifnummer 521 mit 150 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Hutleder" Ziffer 1 b. Herstellungsland ist Italien.

Tarifnummer 640. Schirmstöcke und -Griffe dazu aus Holz mit aufgekitteten Zellhornkapseln. Zollsatz 200 Mk. für einen Doppelzentner. Aus glattem, poliertem Holze ohne Schnitz- und Fräsarbeit gebogene Schirmstöcke und Schirmgriffe, denen am Griffende weiße Zellhornkapseln aufgekittet sind, die höher belegte Ware nicht nachahmen sollen. Die an dem Kopfende der Stöcke und Griffe angebrachten Zellhornkapseln, die lediglich zur Verzierung dienen und das Aussehen der Ware haben, sind als ganz unwesentlich im Sinne der Vorbemerkung 11 b zum Warenverzeichnis nicht anzusehen. Die Stöcke und Griffe sind deshalb als Waren teilweise aus Zellhorn zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Zellhornwaren" und Anmerkung dazu. Herstellungsland ist Ungarn.

Zollbehandlung von Seifenersatzstoffen. Tarifnummer 254 (256)). Es sind Zweifel darüber entstanden, ob Gemenge von organischen Stoffen, die beim Waschen als Ersatz für Seife Verwendung finden, nach ihrer Beschaffenheit zu verzollen sind, oder ob sie zu den Seifenersatzstoffen (Anmerkung zu Nummer 254/256 des Zolltarifes) gerechnet werden sollen. Nach dem Ergebnis der vom Reichskanzler (Reichsschatzamt) in Gemeinschaft mit der Königl. Preußischen sowie der Hamburgischen und Bremischen Regierung angestellten Ermittelungen ist in letzterem Sinne Entscheidung getroffen worden.

Einfuhr von Galalithproben unter irreführenden Bezeichnungen. Tarifnummer 640. Aus Gablons in Böhmen gehen in Postsendungen auf Gespinstfäden gereihte Galalithproben (imitierte Korallenproben) ein, die nach der Tarifnummer 640 mit 200 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen sind. Es ist mehrfach versucht wurden, diese Proben unter irreführenden Bezeichnungen, z. B. „Nachahmungen von roten Korallen in Form von Perlen, kein Zellhorn — Tarifnummer 608, Zollsatz 125 Mk." zu einem niedrigeren Zollsatz einzuführen. Die Wiederholung ähnlicher Täuschungsversuche erscheint nicht ausgeschlossen.

Tarifnummer 640. Knöpfe aus Galalith. Zollsatz 200 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Damenmodeknöpfe bezeichneten Knöpfe bestehen aus einer runden, 3 cm im Durchmesser großen, graublau gefärbten Platte, in die auf der Schauseite eine kleinere, ebenfalls runde, aber weiß oder hornartig gefärbte Platte eingelassen ist. Auf letztere ist eine noch kleinere, dunkelbraun oder schwarz gefärbte, an der Kante abgeflachte runde Platte, die mit einer runden Perlmutterscheibe ausgelegt ist, buckelartig aufgeklebt. Die Knöpfe sind bis auf das Perlmutterscheibchen aus Galalith gefertigt. Auf ihrer Rückseite ist eine Messingöse angebracht. Die Knöpfe, die keine Nachahmungen von Schildpatt oder Elfenbein darstellen, sind nach der Tarifnummer 640 mit 200 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Knöpfe" Ziffer 7. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn. J. B.

Die japanische Kampferausfuhr. Die japanische Kampferausfuhr erfuhr im vorigen Jahre eine Abnahme des Wertes, der sich kleiner als seit vielen Jahren stellte. Die Gesamtverschiffungen repräsentierten nämlich nur 2 826 754 Yen (1 Yen = etwa 2 M.) gegen 3 143 084 Yen im vorhergegangenen Jahr und 2 964 369 Yen 1910. Den bedeutendsten Rückgang wies der Export nach den Vereinigten Staaten auf, denn dorthin führte Japan in dem Berichtsjahr nur für 389 986 Yen gegen für 596 955 bzw. 691 029 Yen in den beiden Vorjahren aus. Im Jahre 1906 und 1907 übernahm die nordamerikanische Union nicht weniger als für $1^1/_4$ bzw. $1^1/_2$ Millionen Yen japanischen Kampfers, doch ist die Einfuhr seitdem beständig zurückgegangen. Auch Deutschland kaufte im Jahre 1907 für mehr als $1^1/_2$ Millionen Yen, während seine letztjährige Einfuhr nur 435 949 Yen repräsentierte. Den hauptsächlichsten Markt bildet jetzt Britisch-Indien, das für 677 624 Yen bezog und damit allen anderen Importländern voranging. Die Zahl der mit der Kampfergewinnung beschäftigten Familien belief sich den jüngsten offiziellen Statistiken gemäß auf 2934, was eine wesentliche Zunahme gegen frühere Jahre bedeutete. Noch im Jahre 1907 betrug sie nämlich nur 1618. Die Produktion von Rohkampfer belief sich im Jahre 1911 auf 1 103 058 Kin und diejenige von Kampferöl auf 1 845 403 Kin (1 Kin = 0,6 kg). Beide Ziffern stellen eine beträchtliche Zunahme gegen die vorhergegangenen sieben Jahre dar.

Neue Kunstseidefabrik. Unter der Firma Société artificielle de la Vuulte wurde in Paris eine neue Kunstseidefabrik mit einem Kapital von einer Million Francs gegründet.

Synthetic Products Company. Aus London wird der Frankf. Ztg. berichtet: „Diese Gesellschaft wurde vor etwa einem Jahre gegründet, um u. a. auch künstlichen Kautschuk herzustellen. Wie aus ihrem ersten Geschäftsbericht hervorgeht, ist bis jetzt noch nicht der Beweis geliefert worden, daß die Fabrikation der verschiedenen Produkte rentabel sein wird. Besonders sind die zur Gummifabrikation notwendigen Maschinen erst während der letzten Wochen fertiggestellt worden, so daß man mit den Versuchen nicht über das Laboratoriumsstadium hinaus ist. Indes glaubt die Verwaltung, daß binnen wenigen Monaten der Beweis vorliegen dürfte, daß künstlicher Gummi weit billiger als der natürliche auf kommerzieller Basis hergestellt werden kann. Da die Gesellschaft am 30. Juli lt. Bilanz über nur 13 100 Lst. Barmittel verfügte, scheint es fraglich, ob sie in der Lage sein wird, über das Experimental-Stadium je hinauszukommen."

Technische Notizen.

Kunstseide für Webzwecke. (Oesterreichs Wollen- und Leinenindustrie.) An Kunstseiden, die den Zweken der Weberei dienen sollen werden ganz andere Anforderungen gestellt, als an solche, die beispielsweise in der Posamenten- und Besatzartikelbranche, Stickerei, Hutfabrikation etc. Verwendung finden. Verfolgen wir den Webprozeß in allen seinen Einzelheiten, so müssen wir unbedingt zu der Einsicht kommen, daß für Webzweke nur die beste Kunstseide gut genug ist. Vor allem hat man bei der Kunstseide in noch

weit höherem Grade wie bei der Naturseide Ansprüche an die Gleichmäßigkeit des Fadens zu stellen, will man in Farbe wie Gewebedichte Unregelmäßigkeiten vermeiden. Gewöhnlich wird Kunstseide nur zu Einschlag verwendet und wird bei hellen Farbtönen des Schusses dunkler Kettengrund (meist schwarze Baumwollkette) gewählt. Hier tritt nun die Unegalität der gleichwertigen Kunstseide, gleichwohl bei gefärbter wie ungefärbter — die Kunstseide wird heute auch in der Buntweberei vielfach roh anstatt weiß gefärbt verarbeitet — im fertigen Gewebe in der auffälligsten Weise in die Erscheinung. Bekanntlich besitzt die Kunstseide selbst in stärkeren Deniers als die Naturseide nicht die Deckkraft der letzteren, wodurch Ungleichheit der Fadenstärke bei kontrastierenden Farbenverbindungen in verstärktem Maße hervortreten. In der Regel nimmt man die Kette zum Untergrund des Gewebes, während die Kunstseide möglichst voll und ganz die Kette überdeckend an der Schauseite hervortritt. Hierdurch aber wirkt das Durchscheinen der Kette bei lichten Stellen, die unegalstarke Kunstseide hervorruft, noch abschreckender und mancher Fabrikant hat schon erfahren müssen, daß solch eine Ware unter normalen Verhältnissen nicht an den Mann zu bringen war. Beim Färben solcher Seide aber kommt noch ein weiterer wesentlicher Faktor hinzu, nämlich das Streifigwerden solcher Kunstseiden. Es ist zur Genüge bekannt, daß Kunstseide — auch die beste — sich schwer egal färben läßt. Hieraus ergibt sich, daß mit zunehmender Ungleichheit und Minderwertigkeit des Seidenproduktes auch der Schwierigkeitsgrad des Ausfärbens zunimmt. Gewöhnlich ist noch dazu der für das Färben gezahlte Preis derartig niedrig, daß es dem Färber beim besten Willen nicht möglich ist, große Mühe und Sorgfalt auf das Färben der Kunstseide zu verwenden. Wenn dann z. B. ohne Rücksicht auf die Streifigkeit der ausgefärbten Seide substantiv anstatt basisch mit Farbmischung und der erforderlichen Vorbeize gefärbt wird, so kann man es dem Färber aus vorgenannten Gründen eigentlich nicht verübeln. Die Folgen streifig gefärbter Kunstseide sind aber meist viel ärger, als sie die Nuancierung des Stranges ahnen läßt. Im Strange erscheint die Ungleichheit der Ausfärbung schon infolge des Glanzreichtums der Kunstseide in gedämpftem Lichte, im Stoffe aber, namentlich bei schwarzem Kettengrund, machen sich die Farbdifferenzen in einer Weise wahrnehmbar, die jeder Beschreibung spotten. Bei einschiffligen Stühlen oder Wechselstühlen, die den Fond oder Grund mit nur einem Schützen weben können, zieht oft jede neu eingelegte Spule eine Grenze. Man spricht in solchen Fällen von spulenstreifiger Ware. Am abscheulichsten sehen mittelblaue und Fräsefarben aus. Ware mit Unieinschlag erfährt hierdurch oft eine Wertverminderung, die sie direkt unverkäuflich macht. Die Streifigkeit jeder einzelnen Spule erklärt sich daraus, daß die Spulerin bei breiten Stühlen mit mehr als einer Spindel operieren muß, um genügend Spulen zu schaffen. Der Weber erhält also gleichzeitig Spulen von mehreren Rollen. Aber nicht allein die einzelnen Zahlen im Seidenstrang variieren im Farbton, denn jede einzelne Zahl selbst weist hellere und dunklere Strähne auf. Dies ist aber hauptsächlich auf die Ungleichheit der Fadenstärke bei geringwertigen Seiden zurückzuführen. Ein Sortieren der ungleich gefärbten Kunstseide ist in solchem Falle unmöglich, es kann nur durch Mittel anderer Art dem Uebel bis zu einem gewissen Grade gesteuert werden. Man kann z. B. mit zwei Schützen wechselweise operieren oder verwendet bei hohen Deniers doublierte Seide in entsprechend niederen Deniers. Die erste Maßnahme setzt aber das Vorhandensein von Wechselstühlen voraus und kann bei einschiffligen Webstühlen nicht angewendet werden. Die zweite Art der methodischen Umgehung von Uebelständen ist in ausgedehntestem Maße anwendbar und bedarf, da die Seidenspulmaschinen sämtlich „Doubliermaschinen“ sind, keiner besonderen Einrichtung. Hat man z. B. eine Kunstseide von 240 Deniers einzuschießen, so verwendet man an Stelle der einfachen, starken doppelt gespulte Kunstseide vom Denier 120 oder eine dreifach gespulte vom Denier 80. Allerdings muß hierbei in Berücksichtigung gezogen werden, daß solche Notbehelfe entsprechend höhere Kosten verursachen. Vor allem erhöht sich hierbei der Wickellohn für die Seidenwickler um das Doppelte und Dreifache. Ersparnisse lassen sich also hierbei nicht machen, man hat aber die Gewähr für tadellosen Ausfall der Ware. Beim Weben mit zwei Schützen erspart man zwar die Mehrausgabe für Wickellohn, da die Seide einfädig in normaler Stärke verarbeitet werden kann und auch ein gleichmäßigeres Aussehen der Ware in den Fadenlagen und in der Farbe erzielt wird. Doch erschwert das Wechseln den Arbeitsprozeß einigermaßen, wodurch bis zu einem gewissen Grade eine Produktionsverminderung eintritt, was ebenfalls als Nachteil betrachtet werden muß. Man greift zu diesem Notbehelf bei Uniwaren nur im äußersten Falle, denn mit weniger geübten oder unsicher arbeitenden Webern erzielt man nur schlechte, fehlerhafte Ware, namentlich dann, wenn der Schuß des öfteren reißt. Schußbrüche und dicke Stellen verunzieren die Ware, die außerdem noch in geringerer Menge zur Ablieferung gelangt als vordem. Das Abreißen der Kunstseide beim Verweben ist ebenfalls ein Uebelstand, der bei den geringeren Qualitäten in höherem Maße auftritt als bei Primaqualität, da sich erstere mehr oder weniger schlechter aufwinden läßt, was ein häufiges Reißen und Knüpfen des Fadens während des Windens zur Folge hat. Diese Knoten geben bei Parallelspulen während des Verwebens derselben den Anlaß zum Abreißen des Fadens, welcher über den knotigen Ansatz beim Abhaspeln hinwegschleifen muß. Auch hier rächt sich die Verwendung minderwertigen Materials. Der Fehler der Maschinenspulerei gegenüber der Handspulerei besteht darin, daß der Faden in jedem Falle über den einzelnen Knoten hinweggläuft, respektive hinweggeführt wird. Er macht sich bei der Kunstseide störend bemerkbar, denn bei der gewöhnlich starken Seide wird auch der Knoten dicker ausfallen, besonders dann, wenn die Spulerin oder Wicklerin nicht imstande ist, einen regelrechten Weberknoten zu machen. Dieser Knoten bildet dann ein unbedingtes Hindernis, an dem der abrollende Faden, sobald er hinter den Knoten tritt, an demselben hängen bleibt und abreißt. Eine Besserung hat die seit dem Verweben der Kunstseide sehr in Aufnahme gekommene „Kreuzspulmaschine“ gebracht. Diese Spulmethode ist dazu angetan, beregtes Uebel zu mindern, denn durch das rasche Verkreuzen der Fadenlagen untereinander wird ein auf die Spule auflaufender Knoten fast sofort zugespult, so daß hierbei der Knoten viel seltener als Hindernis wirkt. Bei Parallelspulerei hingegen dauert es eine geraume Zeit, ehe der Knoten von den folgenden Fadenlängen vollständig überdeckt wird. Man kann dieses Verhältnis bei alten Parallelspulmaschinen dadurch etwas verbessern, daß man beim Spulen von Kunstseide zu Halbkreuzspulerei übergeht. Es läßt sich dadurch eine doppelt schnelle Fadenführung erzielen, was zu einer rascheren Ueberdeckung der Knoten führt. Da sämtliche Spindeln der Parallelspulmaschine eine gemeinsame Führung haben, d. h. nur von einem Exzenter aus auf- und niederbewegt werden, so ist die Veränderung durch einfaches Ausschalten des einen Exzenterherzes unter Einfügung eines Doppelherzes sehr leicht vorzunehmen. Man ist danach auch imstande, die Maschine je nach Belieben oder Erfordernis entweder für diese oder jene Spulmethode einzustellen. Das letztere ist dann nötig, wenn zuzeiten mit beschwerter Naturseide operiert werden muß, die eine rasche, zuckartige Fadenführungsbewegung nicht verträgt. Stehen mehrere Maschinen zur Verfügung, so ist es bei modernem Betriebe von Vorteil, falls Seiden aller Provenienzen verarbeitet werden, sowohl Spulmaschinen für Parallelspulerei, wie Spulmaschinen für Kreuzspulung, als auch solche für Halbkreuzspulung einzurichten.

Neue Kunststoffe. Unsere Zeitschrift hat im Jahre 1913 Berichte gebracht über etwa 200 deutsche Patente, 160 englische, 200 französische, 70 österreichische, 65 schweizerische, 50 belgische und 120 amerikanische Patente; zusammen wurde also über etwa 900 neue Patente berichtet. Es geht daraus hervor, wie eifrig auf dem Gebiete der Kunststoffe gearbeitet wird. — Nun finden sich aber in den Patentschriften bezw. Auszügen nur selten die Bezeichnungen, unter welchen die neuen Stoffe auf den Markt kommen; auch ist nicht immer zu ersehen, welche Firma die betr. Waren herstellt bezw. liefert, da viele Patente von den Erfindern genommen werden. Wir erhalten nun häufig teils aus unserm Leserkreis, teils von Redaktionen anderer Zeitschriften Anfragen über Namen und Hersteller neuer Kunststoffe, sind aber vielfach nicht in der Lage, solchen Anfragen gerecht zu werden. Eine Zeitschrift „Kunststoffe“ wird natürlich gern als Zentral-Auskunftsstelle auf diesem Gebiete betrachtet. Um nun besser orientiert zu sein, richtet die unterfertigte Redaktion die Bitte an alle Erzeuger und Fabrikanten, über Namen, Verwendungsmöglichkeit und Bezugsquelle aller neuen Kunststoffe ihr Informationen geben zu wollen.

München, Trogerstr. 15. Schriftleitung der „Kunststoffe“

Verfahren zur Darstellung von Kalziumsulfhydrat von Dr. E. Bindschedler in Sarvar, Ungarn. D. R.-P. 267 870 vom 11. III. 13. Bei der Einwirkung von überschüssiger Schwefelsäure oder diese enthaltender Abfallsäure (z. B. Waschsäure von der Pyroxylindarstellung) auf gebrauchte Denitrationslauge erhält man nach der französischen Patentschrift 410 652 einerseits Stickstoffmonoxyd, das in bekannter Weise in wertvolle Stickstoffverbindungen umgewandelt werden kann, und anderseits, falls zur Denitrierung Kalziumsulfhydrat verwendet wurde, ein Gemisch von Kalziumsulfat und Schwefel. Dieses Gemisch enthält in trockenem Zustande außer diesen Bestandteilen, die in annähernd gleichen Mengen vorhanden sind, noch etwa 10 Prozent organische Substanzen. Die Rückgewinnung des elementaren und gebundenen Schwefels aus diesem Abfallprodukte ist von hohem wirtschaftlichen Interesse und wird nach vorliegendem Verfahren in einfacher und billiger Weise bewirkt.

Versuche haben ergeben, daß, wenn man das erwähnte Gemisch bei erhöhter Temperatur mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen (z. B. Generatorgas) behandelt, nicht nur der elementare Schwefel in gasförmige Verbindungen übergeht, die bei der nachfolgenden Behandlung mit Alkalien und alkalischen Erden in Sulfhydrate übergehen, sondern daß auch gleichzeitig und in guter Ausbeute das Kalziumsulfat zu Sulfid reduziert wird.

Die Temperatur kann in ziemlich weiten Grenzen schwanken, jedoch ist es vorteilhaft, bei dunkler Rotglut zu arbeiten. Zur Erleichterung der Reaktion ist es zweckmäßig, die Substanz mit porösen Körpern, wie Holzkohlepulver, zu mischen. Die abziehenden Gase leitet man zunächst in eine wässerige Aufschlämmung von Kalziumsulfid (Rückstand einer vorhergehenden Operation), das durch die gebildeten Reaktionsgase (Kohlensäure) direkt in Kalziumkarbonat und Kalziumsulfhydrat umgewandelt wird; hierauf gelangen die Gase zur vollständigen Absorption des Schwefelwasserstoffes in Kalkmilch.

Ausführungsbeispiel: 100 kg des Schlammes (auf trockenes Produkt gerechnet) werden nach dem Verlassen der Filterpresse zu Briketts geformt und in einem Retortenofen bei dunkler Rotglut so

lange mit Generatorgas behandelt, bis eine Probe des Rückstandes keine merkliche Zunahme an Sulfid mehr zeigt. Die resultierenden Gase leitet man zunächst in eine Suspension von 120 kg Kalziumsulfid (Retortenrückstand einer vorherigen Operation) in 800 kg Wasser und nachher in Kalkmilch. Nach Sättigung wird die erhaltene Kalziumsulfhydratlauge durch Filtration vom ausgeschiedenen Kalziumkarbonat getrennt.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Kalziumsulfhydrat, dadurch gekennzeichnet, daß man das durch Zersetzung von gebrauchter Kalziumsulfhydratdenitrationslauge mit Schwefelsäure erhaltene Gemisch von Kalziumsulfat, Schwefel und organischen Stoffen bei erhöhter Temperatur mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen behandelt und die dabei erhaltenen Gase mit Kalziumsulfid und Kalkmilch in Berührung bringt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das durch Behandeln mit Schwefelsäure erhaltene Gemisch von Kalziumsulfat, Schwefel und organischen Stoffen, dem zweckmäßig poröse Körper, wie Holzkohlepulver, zugesetzt worden sind, während der Einwirkung von Kohlenoxyd auf dunkle Rotglut erhitzt wird.

Jahresbericht 1912 des Königl. Materialprüfungsamtes der Technischen Hochschule zu Berlin in Berlin-Lichterfeld-West. — Das Amt beschäftigt z. Zt. 229 Personen, davon 74 akademisch gebildete Beamte; der Bericht zeigt das stetige Wachstum und die Entwicklung des Amtsbetriebes. Anregungen aus der Praxis, wie das Amt seinen Nutzen für das deutsche Gewerbe immer mehr heben kann, werden gern entgegengenommen. Der Bericht zeigt die rege Tätigkeit der sechs Abteilungen des Amts (Metallprüfung, Baumaterialprüfung, Papier- und textiltechnische Prüfungen, Metallographie, allgemeine Chemie, Oelprüfung).

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

75c. W. 41627. Verfahren zum Einbrennen von Lack in Metallgefäßen, insbesondere Metallfässern. Wicküler-Küpper-Brauerei Akt.-Ges., Elberfeld. — 19. II. 13.

75d. G. 38837. Verfahren zur Herstellung einer Buntglasnachbildung aus Geweben. Walter Großheim, Elberfeld. — 8. IV. 13.

22h. B. 68790. Nitrocellulose-Lacke. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 11. IX. 12.

22i. B. 73891. Verfahren zur Herstellung von Kaseinleimen; Zus. zu Anm. B. 70418. Alexander Bernstein u. Dr. Arnold Bernstein, Chemnitz. — 12. IX. 13.

29b. C. 21777. Verfahren zur Herstellung von Fäden aus Viscose. Chemische Fabrik von Heydten, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. — 27. III. 12.

38h. F. 35340. Verfahren zur Herstellung nicht explosibler Präparate, insbesondere für die Zwecke der Holzkonservierung. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. — 19. X. 12.

8k. P. 31452. Mit Alkalisilikaten präparierte, abwaschbare Wäsche. Julius Paschka, Berlin-Steglitz. — 1. IX. 13.

22g. E. 18506. Verfahren zur Herstellung von Imprägnierungs-, Farbenbinde-, Anstrich- und Anstrichersatzmitteln, insbesondere gegen Rostbildung; Zus. z. Anm. E. 17523. Dr. Rudolf Eberhard, München. 2. XII. 12.

38h. H. 62356. Verfahren zum Imprägnieren von Holz. Hülsberg & Cie. m. b. H., Berlin. 8. V. 13.

39b. B. 69762. Verfahren zur Verbesserung synthetischer kautschukartiger Substanzen. Zus. z. Anm. B. 69362. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 3. XII. 12.

39b. C. 23221. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kautschuk. Zus. z. Pat 259253. Dr. Heinrich Colloseus, Berlin. 22. IV. 13.

39b. E. 18776. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder dessen Homologen aus Isopren, dessen Homologen und Analogen. Dr. Hans v. Euler, Stockholm. 8. I. 13.

22h. D. 29692. Verfahren zur Darstellung von Azetylzelluloselösungen für Zelluloid, Lacke, Films usw. Dr. Camille Dreyfus, Basel, Schweiz. 14. X. 13.

29b. G. 38329. Verfahren zur schnellen Entbastung und Aufschließung von Rohseide, Seidenabfällen und Kokons durch Behandlung mit Lösungen tryptischer Fermente. Dr. Erdmann Graeger, Berlin-Steglitz und Adolf Kemmler, Eßlingen. 28. I. 13.

39b. B. 71910. Verfahren zur Darstellung von kautschukartigen Substanzen; Zus. z. Anm. B. 68692. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 16. V. 13.

39b. E. 18661. Verfahren zur Einführung von Eiweiß in Kautschuk. Dr. Werner Esch, Hamburg. 21. XI. 12.

76a. G. 37407. Maschine zum Entfetten von Schweißwolle, Baumwoll- und Wollgarnen und -Abfällen, Schappe u. dgl. in ununterbrochenem Arbeitsgang. Henri Gohy, Wegnes bei Verviers, Belgien; 31. VIII. 12.

76t. M. 49992. Vorrichtung zum Spinnen von Papierfäden, bei welcher ein Papierstreifen, gegebenenfalls mit Textilfadeneinlage, mit seinen seitlichen Rändern eingerollt wird. Mech. Seilerwarenfabrik Akt.-Ges., Alf a. d. Mosel. 27. XII. 12.

Erteilungen:

38h. 268329. Vorrichtung zum Imprägnieren von Kork. — John Lowman, London. — 19. IV. 12.

39b. 268387. Verfahren zur Herstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk ähnlichen Produkts; Zus. z Pat. 266618. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln und Elberfeld. — 25. XII. 12.

12o. 268722. Verfahren zur Darstellung von Isopren und seinen Homologen. Alb. Gerlach u. Rud. Koetschau, Hannover. — 10. IX. 12.

22h. 268627. Verfahren zur Herstellung alkoholischer Azetylzelluloselösungen; Zus. z. Pat. 256922. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln. — 26. XI. 11.

22h. 268647. Verfahren zum Bleichen und Eindicken von Oelen und Fetten. Fa. Fr. Gruner, Eßlingen a. N. — 1. IX. 12.

39b. 268630. Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk oder kautschukähnlichen Massen. Chr. Ed. Anquetil, Marseille, Frankr. — 30. VII. 12.

75d. 268570. Verfahren zur Erzeugung von Perlmutterglanz auf Knöpfen, Schmuckgegenständen, Möbeleinlagen u. dgl. Gesellschaft für Gelatinierungen, G. m. b. H., Wahren-Leipzig — 20. III. 13.

29b. 268843. Verfahren zur Regenerierung von vulkanisierten Kautschukabfällen. Dr. Hugo Hütz, Frankfurt a. M. — 24. XII. 12.

39b. 268947. Verfahren zur Darstellung eines dem Hartgummi ähnlichen Produkts; Zus. z. Pat. 266618. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln. — 21. II. 13.

12o. 269193. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseestern der Fettsäuren. Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dreden. 28. XII. 09.

12o. 269240. Verfahren zur Herstellung von zur Ueberführung in Kautschuk oder kautschukartige Massen geeigneten Kohlenwasserstoffen; Zus. z. Pat. 249947. Dr. Kurt Gottlob, Elberfeld. 27. II. 12.

Gebrauchsmuster.

39a. 577184. Kombinierter Schnitt zum Ausstanzen von Brillen-, Lorgnetten- u. dgl. Fassungen aus Zelluloid und ähnlichem Material. — Schröder & Co., Rathenow. — 28. X. 13.

77d. 577590. Kartenspiel mit glashellem Zelluloidüberzug. — Rheinisch-Westphälische Sprengstoff-A.-G., Köln. — 29. X. 13.

71a. 579189. Aus Spaltleder und Pappe kombinierte Brandsohle. Fabrik für Schuhbestandteile, Augsburg. — 30. X. 13.

71a. 579683. Imitierter Holzschuh aus Kunstmasse. J. Sehmolders, Billerbeck i. W. — 13. V. 13.

81r. 579954. Automatischer Celluloid-Tubenverschluß. Hans Finck, Neukölln. — 7. XII. 12.

22g. 580653. Blutsteinersatz. Joseph Fischer, Schmölln, Amtsh. Bautzen. — 24. X. 13.

38g. 580270. Hohlkehlleiste aus gepreßtem Korkschrot. Hans Bach, Salmünster. — 15. XI. 13.

39a. 581890. Preßform für Kämme, die zum Kämmen von Haaren dienen. Dr. Heinr. Traun & Söhne vormals Harburger Gummi-Kamm Co., Hamburg. 27. XI. 13.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

15. Januar 1914	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.-, Ausl. M. 22.-, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. o Zusend. f. d. Redakt. an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bez. sow. für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München S. W. 2, Paul Heyse-Str. 26.	4. Jahrgang Nr. 2

Ueber Papier- und Zellstoffgarne.

Von Regierungsrat Dr. K. Süvern, Berlin-Lichterfelde.

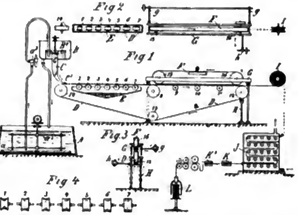
Außer den von der Natur unmittelbar gelieferten oder nach einer verhältnismäßig einfachen Vorbereitung und Reinigung verwendbaren Gespinstfasern, der Wolle und Baumwolle, dem Flachs, Hanf, der Jute und den Nesselfasern hat man bereits frühe darnach getrachtet, auch das Papier und die verschiedenen Arten der Hölzer zu Gespinsten zu verarbeiten. Die Kultur des fernen Ostens, die so manchen Zweig der Technik schon zu hoher Blüte gebracht hatte zu einer Zeit, in der das Abendland dieselbe Technik kaum kannte oder in ihr nur die ersten Schritte tat, hat schon frühe das Papier als Gespinstfaser verwendet. In seinem Buche „Japan nach Reisen und Studien", Band 2, Seite 467, sagt Rein: „Papier und seine Umwandlungsprodukte dienten seit früher Zeit in den Ländern des chinesischen Kulturkreises und so namentlich in Japan nicht bloß zum Schreiben, Malen, Bedrucken, Verpacken, zu Taschentüchern und anderen Reinigungszwecken usw., sondern auch zu festen Fäden, die man einerseits zum Binden statt der Kordel und Strohseile, andererseits als Einschlag zu leichten und kühlenden Geweben benutzt, sowie mit Gold oder Silber überzogen zur Herstellung prächtiger Verzierungen bei den kostbarsten Brokatgeweben." In der technischen Literatur läßt sich, soweit angestellte Ermittlungen, die allerdings auf Vollständigkeit keinen Anspruch machen, ergeben haben, die Benutzung des Papiers zur Herstellung von Garn aus dem Jahre 1864 bestimmt nachweisen. In diesem Jahre, am 16. August 1864, erhielt Isaac P. Tice in New-York das amerikanische Patent 43874 auf das Schneiden und Zwirnen von Papier. Leider ist die Patentschrift, deren Zeichnung dem Verfasser nicht zugänglich war, ohne die Zeichnung gerade in den wichtigsten Teilen, der Zwirnvorrichtung, die den eigentlichen Faden erzeugt, nicht klar zu verstehen, es geht aus ihr mit Sicherheit nur soviel hervor, daß Papierfäden oder -garne, die zu Geweben verarbeitet oder geknüpft werden sollen, dadurch erzeugt wurden, daß ein von einer Rolle laufendes Blatt dünnen Papiers in schmale Streifen geschnitten wurde, die nach dem Falten und Pressen gelangten zu einem „pointed cylinder, which gathers the strip to a point just in advance of the spindles, which give the twist". E. B. Bingham in Newark erhielt am 7. Febr. 1865 das amerikanische Patent 46208 auf ein Verfahren zur Herstellung von Fäden aus Papier. Nach seinem Verfahren wird ein wasserdichtmachender Klebstoff zu einer Papiermasse gesetzt oder er wird zu der noch feuchten Papiermasse auf dem Rahmen oder Siebe gegeben, bevor es durch die erhitzten Preßzylinder geht und bevor es geschnitten und gezwirnt wird. Als wasserfest machende Mittel werden Schellackfirnis oder Schellack in Alkohol erwähnt. Ueber die Art der Zwirnung oder Fadenbildung wird leider nichts Näheres gesagt. Ueber diesen Punkt findet sich eine Angabe in der amerikanischen Patentschrift 99654, die zu dem am 8. Febr. 1870 an R. V. de Guinon in South Bergen erteilten Patent gehört, welches eine Maschine zur Herstellung von Papiergarn betrifft. Die Maschine besteht aus einer flachen Schachtel, die sich um eine ihrem Bodendurchmesser entsprechende Achse dreht. Ein in der Mitte der Schachtel angebrachter Stift trägt eine flache Papierrolle, wie sie z. B. zum Telegraphieren verwendet wird. Das Papier soll hell und fest sein und aus Manilafaser bestehen. Das Papier wird als Streifen von der Rolle abgezogen und geht durch eine in der Richtung der Drehachse der Schachtel liegende senkrechte Oeffnung im Rande der Schachtel. Dadurch, daß während dieses Abziehens die Schachtel sich senkrecht zur Abzugsrichtung dreht, erhält der Papierstreifen eine Zwirnung. Der Patentschrift sind drei Zeichnungen beigegeben. Ein Gemisch von Papier und Gespinstfaser verwendet J. W. Perkins nach dem amerikanischen Patent 245395 vom 9. Aug. 1881. An einem Faden oder Garn aus Jute, Flachs oder anderem Fasermaterial wird ein Streifen Papier angebracht und beide werden dann so verzwirnt, daß der Faden oder das Garn den Kern oder die Füllung darstellt und das Papier eine vollkommen deckende Hülle bildet. In der Patentschrift wird ausgeführt, daß man Garne mit Umhüllungen bisher aus zusammengezwirnten Fäden aus Jute, Flachs oder Baumwolle hergestellt hat, man erhalte aber so nur ungleichmäßige, besonders in den gröberen Nummern unglatte Produkte. Man habe auch bereits Papier-

streifen ohne Füllung versponnen, die so erhaltenen Fäden seien aber nicht fest und besonders in nassem Zustande unbrauchbar. Nach dem den Gegenstand des Patentes bildenden Verfahren lasse sich z. B. aus einem lose gesponnenen Jutefaden, der für sich unbrauchbar ist, ein haltbares Produkt herstellen. Auch die Glätte des Produktes wird hervorgehoben. Dem Gedanken, den Zellstoff, die Sulfit- oder Sodazellulose auf einen Faden zu verarbeiten, begegnen wir zuerst in der amerikanischen Patentschrift 395914. Das Patent ist an Alexander Mitscherlich in Freiburg im Breisgau am 8. Jan. 1889 erteilt. Das darin beschriebene Verfahren besteht darin, daß die Sulfit- oder Sodazellulose zu einer dünnen Pappe verarbeitet wird. Dieser Faserfilz wird nun zwischen zwei einander berührenden Walzen durchgeführt, von denen die eine mit Filz bezogen und die andere mit Kreismessern besetzt ist. Die Walzen drehen sich gegeneinander und der zwischen sie tretende Filz wird in Streifen von der gewünschten Breite, 1,5—3 mm, zerschnitten. Diese feinen Gtreifen werden dann auf eine in einiger Entfernung von der Schneidevorrichtung sich drehende Walze aufgewickelt, die durch an ihrem Umfange sitzende ringförmige Bleche in soviele kreisförmige Kammern zerlegt ist, als Papierstreifen gebildet sind. In diese kreisförmigen Kammern laufen die Streifen und werden auf der Trommel aufgewickelt. Soweit geht das trockene Verfahren der Patentschrift. Bei dem nassen Verfahren fließt der aus Zellulose und Wasser gebildete Faserbrei auf über Rollen laufende endlose Siebe, die in der Längsrichtung durch aufgelegte Kautschukstreifen unterteilt sind. In die durch diese Kautschukstreifen gebildeten langen Kammern fließt der Faserbrei, das Wasser läuft ab, die Fasern bleiben zurück und bilden Filzbänder, die von dem Siebe abgehoben werden. Die Zuführungsvorrichtung für den Faserbrei ist entsprechend der Lage der Kammern so unterteilt, daß nur in die Siebkammern der Brei einläuft. Eine weitere Ausführungsform des nassen Verfahrens besteht darin, daß der in einen Behälter geleitete und durch ein Rührwerk dauernd in Bewegung gehaltene Faserbrei von Förderriemen aufgenommen wird, die über Rollen laufen und zum Teil in den dünnen Faserbrei eintauchen. Die Förderriemen sind mit Reihen von Drahtstiften besetzt. Diese Drahtstifte bilden die Kammern für den auf den Förderriemen abzulagernden Faserbrei, ihre Entfernung voneinander und die Entfernung der Stiftreihen voneinander wechselt je nach den zu verarbeitenden Fasern und ihrer Länge. Die Zellulosefasern lagern sich parallel in den durch die Stiftreihen gebildeten Kammern ab, die Filzbänder werden dann dadurch von der Unterlage abgehoben, daß mit den mit Drahtstiften besetzten Förderriemen ein größeres, weitmaschiges Drahtnetz durch den Faserbrei hindurchläuft, durch dessen Maschen die Drahtstifte der Förderriemen ungehindert hindurchtreten. Ist der Förderriemen durch den Faserbrei hindurchgetreten, so wird das weitere Drahtnetz durch besondere Walzen von dem Förderriemen angehoben und dadurch wird auch der Filzstreifen von dem Förderriemen getrennt. Die Faserfilzstreifen werden dann durch besondere Förderbänder weitergeleitet. Sie werden dann versponnen, wie, sagt die Patentschrift nicht, und vorher oder nachher gepreßt. Das Neue des Verfahrens gegenüber dem bekannten Verspinnen von Papier soll darin bestehen, daß parallele, ihre natürliche Länge besitzende Fasern verarbeitet werden, nicht solche, die bei der Verarbeitung z. B. auf der Lumpenreißmaschine künstlich noch kürzer gemacht sind. Einen ähnlichen Gegenstand wie das eben behandelte Patent betrifft das schweizerische Patent 1722 vom 25. Nov. 1889, welches ebenfalls an Mitscherlich auf eine maschinelle Einrichtung zur Herstellung von Fäden aus Zellulosepappe erteilt wurde. Platten von etwa 0,2 mm Dicke, frei von dünnen Stellen und Falten und vollkommen homogen werden durch Kreismesser zerschnitten. Die Kreismesser sind, durch elastische Zwischenlagen voneinander getrennt, auf zwei Wellen derart angeordnet, daß sie ineinander greifen ohne eine wesentliche Reibung zu erleiden, sie zerschneiden bei ihrer Drehung die dazwischen gebrachte Pappe in feine Streifen. Zwischen den Scheiben angeordnete elastische Schnüre dienen zum selbsttätigen Entfernen des zwischen den Kreismessern befindlichen Materials. Die auf der Schneidmaschine hergestellten Streifen werden nun der Aufwickelvorrichtung zugeführt. Sie besteht aus in einem Gestell angeordneten Wellen, auf welche Spulen gesteckt sind, die Klemmfedern zum Befestigen der Pappstreifen enthalten und durch Schnüre mit besonderer Belastung derart gedreht werden, daß die Streifen beim Aufwickeln sich dicht auf die Spulen legen, von der Schneidvorrichtung stets gut entfernt werden und etwa vorhandene dünne Stellen der Pappe zerreissen. Zum Verspinnen dient eine Maschine nach Art der gewöhnlichen Drosselmaschine mit zwei übereinander angeordneten Zuführungswalzen, von denen die untere in einem Gefäß mit Wasser läuft, ferner einer Rille und einem Fadenführer (Ring). Auf diesem Wege wird der Faden gedrillt, daneben ist eine Vorrichtung zum gleichzeitigen Trocken- und Naßdrillen, sowie zum Glätten der Fäden vorgesehen. Wieder Papier zur Herstellung von Garn verwenden W. Deering u. Co. in Chicago nach dem britischen Patent 16022, eingereicht am 11. Okt. 1889. Ein durch eine Mischung von Bienenwachs, Talg, Fichtenteer, Leinöl und Säure (?) wasserfest gemachter Streifen aus festem Papier wird zu einem Faden zusammengedreht bezw. gezwirnt, durch Preßwalzen genommen oder durch eine Platte mit konischer Oeffnung gezogen oder in anderer Weise in seinem Gefüge gefestigt, gehärtet und geglättet. Das Wasserfestmachen usw. kann auch nach dem Zusammendrehen erfolgen. Auch das Zusammendrehen des Papierstreifens zu einer Röhre, die immer enger verzwirnt wird, ist vorgesehen, ferner die Ausführung, daß zunächst die Kanten des Streifens übereinander gefaltet werden, worauf dann erst das Zusammendrehen und Zwirnen erfolgt. Dieselben Erfinder verwenden nach dem an demselben Tage eingereichten britischen Patent 16023/1889 neben dem Papier einen Docht von Fasermaterial, der um einen Papierkern herum oder innerhalb einer Papierhülle angeordnet ist. Etwas Aehnliches betrifft das amerikanische Patent 520249 vom 22. Mai 1894 von F. R. Williams in Beloit, Wisconsin. W. Deering in Evanston, Illin., verwendete zum ersten Male eine Einrichtung für die Herstellung von Papiergarn, der wir noch öfters begegnen werden, den Trichter zur Bildung einer Papierröhre. Nach dem ihm erteilten amerikanischen Patent 437378 vom 30. Sept. 1890 wird ein gezwirnter oder ungezwirnter Faden aus Jute, Flachs, Manilafaser oder dergl. mit einem Papierstreifen vereinigt. Der Papierstreifen wird durch einen Trichter geleitet, dadurch zu einer Röhre geformt, die unmittelbar hinter dem Trichter mit dem Gespinstfaserfaden verzwirnt wird. Ist die aus dem Trichter heraustretende Papierröhre feucht, so sinkt der Gespinstfaserfaden tief ein und wird von dem Papier ganz umschlossen. Zum Schluß wird mit schwacher Leimlösung überzogen, der Glyzerin oder Melasse zugesetzt ist. Statt eines Papierstreifens können auch mehrere verwendet werden. Die Patentschrift enthält sechs Zeichnungen. Der trichterförmige Fadenführer findet sich auch bei dem amerikanischen Patent 439225 vom 28. Okt. 1890 von R. Williams, bei dem jedoch der Gespinstfaserfaden und der Papierstreifen zusam-

men durch den trichterförmigen Führer gehen. Der Papierstreifen wird um den Textilfaden herumgerollt und beide werden dann noch gezwirnt, um ihre Vereinigung fester zu gestalten. Auf die Wichtigkeit der richtigen Feuchtigkeit des zu verspinnenden Papiers macht J. F. Steward in seinem amerikanischen Patent 500627 vom 4. Juli 1893 aufmerksam. Er verwendet Papier ohne Zuhilfenahme eines Textilfadens und wickelt angefeuchtetes Papier in Streifen zu einer flachen Scheibe, die er einige Zeit liegen läßt, bis die Feuchtigkeit gleichmäßig auf beide Seiten des Streifens eingewirkt hat. Dann wird der Papierstreifen in der Richtung der Achse der Scheibe abgezogen und zu einer immer enger werdenden Schlange zusammengedreht.

Dr. A. Mitscherlich in Freiburg i. B., dessen Name im vorhergehenden bereits mehrfach genannt wurde, hat auch mehrere Vorschläge gemacht, aus Holz direkt spinnbare Fasern herzustellen, auf die hier kurz eingegangen werden muß. Sein erster Vorschlag in dieser Richtung (D. R. P. 60653 Kl. 29 vom 1. Febr. 1890) bestand darin, daß dünne Holzbrettchen oder Holzstückchen in trockenem oder in mit Flüssigkeit getränktem Zustande mit längsgeriffelten Walzen bearbeitet werden, welche paarweise in der Weise zusammenarbeiten, daß die Rippen der einen Walze den Zwischenräumen der Rippen der anderen Walze im wesentlichen gegenüberstehen, so daß die Längsfasern des Holzes wellenförmig gebogen oder geknickt werden. Statt der längsgeriffelten Walzen können auch mit parallelen Rippen versehene Plattenpaare verwendet werden, bei welchen ebenfalls die Rippen und Vertiefungen einander gegenüberstehen. In dem Zusatzpatent 68600 vom 8. Juni 1892 werden die im Hauptpatent verwendeten längsgeriffelten Walzen oder mit parallelen Rippen versehenen Platten durch Drähte oder Stäbe ersetzt, die zum Pressen senkrecht zur Richtung der Faser der zwischen den Drähten oder Stäben liegenden Holzbrettchen oder -stückchen in der Weise angeordnet sind, daß je einem der Drähte oder Stäbe der Zwischenraum zwischen zwei darüber oder darunter liegenden Drähten oder Stäben gegenüber liegt. Zur Ausführung der Pressung dienen glatte Walzen oder Platten. Statt der Drähte oder Stäbe werden auch geschlitzte, abwechselnd übereinander in seitlicher Richtung befestigte Bleche in der Weise verwendet, daß bei Ausübung eines Druckes in der Richtung der Faser der in die Schlitze der Bleche eingeführten Brettchen oder Holzstückchen nur den Blechen ein Ausweichen in senkrechter Richtung ermöglicht ist, wodurch Biegungen des in die Schlitze eingespannten Holzes hervorgerufen werden. Eine Hin- und Herbewegung der Bleche verstärkt die Wirkung des gleichzeitig in der Richtung der Faser ausgeübten Druckes. Nach dem weiteren Zusatzpatent 69217 vom 9. Juni 1891 wird das Holz, um eine leichtere Zerfaserung zu erzielen, mit einer verdünnten Lösung von schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur eingeweicht. Um bei Ausführung des Verfahrens des Hauptpatentes Brechungen auf der Oberfläche der Brettchen zu vermeiden, werden zwei oder mehr Brettchen unter Außenlegung der dunkleren Teile der Jahresringe aufeinander gelegt. Das Abziehen der Fasern von dem Holze geschieht durch Behandeln mit Werkzeugen, welche an den wirkenden Stellen stumpfe und zugleich rauhe oder scharfe Kanten haben und im wesentlichen in der Richtung der Fasern über die Holzflächen unter Druck hinweggeführt werden und dabei einen Teil der oberflächlichen Fasern loslösen. Auch das Behandeln mit gerippten Walzen wird empfohlen, ferner das Behandeln mit Kratzen unter Benetzung mit Oel. Einrichtungen zur maschinellen Ausführung dieser Behandlung sind in den 6 Zeichnungen der Patentschrift dargestellt. An dieser Stelle sei auch kurz erwähnt ein Verfahren von Dr. F. Szymanski in Berlin, die unter dem Namen Manillahanf in den Handel kommenden Bananenfasern in eine größere Anzahl spinnbarer Fäserchen zu zerteilen. Die etwa 2 m langen Bananenfasern werden an einem Ende an zwei Stellen, die ungefähr 15 mm voneinander entfernt sind, zwischen je zwei Leisten eingeklemmt. Alsdann werden die Leisten, welche an einer und derselben Stelle die Fasern festhalten, gegen die beiden anderen Leisten unter Druck gerieben und so die Fasern in eine größere Anzahl von Fäserchen gespalten. Von Zeit zu Zeit öffnet man die Leisten und zieht die Fasern vor, so daß deren Spaltung auf der ganzen Länge erfolgt (D. R. P. 102915 Kl. 29b vom 25. März 1898). Eine Maschine zur Ausführung dieses Verfahrens ist in der Patentschrift 110563 vom 13. Mai 1899 beschrieben.

Von größerer Bedeutung für die Entwicklung der Industrie der Zellstoff- und Papiergarne als die zuletzt erwähnten Verfahren ist das von Dr. K. Kellner erfundene Verfahren zur Herstellung von Vorgarn aus kurzen Fasern, besonders Papierstoff geworden, auf welches der Firma Carl Pieper in Berlin das D. R. P. 73601 vom 20. Nov. 1891 erteilt ist, dem das britische Patent 20225 vom Jahre 1891 und das amerikanische Patent 480588 entsprechen. Bei diesem Verfahren wird zum ersten Male die Rundung und Verdichtung eines Faserstreifens durch Würgelung angewendet. Da auch sonst verschiedene Einzelheiten des Kellnerschen Verfahrens von Wichtigkeit für spätere Verfahren sind, soll bei ihm länger verweilt werden. Das Kellnersche Verfahren besteht darin, daß die zu verarbeitenden Faserstoffe, z. B. Papierstoff, in verhältnismäßig großen Wassermengen einer heftigen Bewegung zum Zwecke ihrer Trennung und besonders ihrer Streckung unter-



worfen werden und daß die dann die schwebenden Fasern enthaltende Flüssigkeit derart auf ein bewegtes Sieb aufgebracht wird, daß sich Faserfilzstreifen bilden, welche auf dem Siebe durch geeignete Vorrichtungen zusammengerollt werden, um in dieser fadenartigen Gestalt ein weiter zu verarbeitendes Vorgespinst zu bilden. Es sei erwähnt, daß diese Art der Bildung von Faserfilzstreifen sich bereits in der oben erwähnten amerikanischen Patentschrift 395914 findet. Die Figuren 1, 2, 3 und 4 zeigen in Lösungsschnitt, Draufsicht, Querschnitt und Einzelansichten eine Vorrichtung, bei der die Flüssigkeit auf ein Siebband aufläuft, um einen auf dem Rande einzurollenden Faserfilzstreifen zu bilden. In der Bütte A wird der zu verarbeitende Faserstoff in großen Wassermengen einer heftigen Bewegung mittels des Rührwerkes a' oder durch das gelochte Rohr a eingeblasener Luft ausgesetzt. Die Wassermengen sind bedeutend größer als in der Papierfabrikation und schwanken zwischen 300—500 Teilen auf

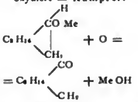
1 Teil trockenen Faserstoff. Durch die Pumpe a^2 gelangt die Flüssigkeit dann in den Bottich B, in dessen Innenbehälter B^1 sie eintritt, um stetig in den Trichter C zu laufen, in welchem sie von dem Flügelrade c in beständiger Bewegung gehalten wird, damit eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Fasern in der Flüssigkeit erzielt wird. Ueberschüssig aufgeholte Flüssigkeit tritt durch eine Rohrleitung nach A zurück, so daß der Abfluß durch den Trichter C gleichmäßig bleibt. Aus C tritt die Flüssigkeit nun auf das endlose Siebband D, welches über die Rollen 1—7 läuft, die in der Mitte ihres Umfanges vertieft sind und mit dem Siebbande eine Rinne bilden. Wie Figur 4 erkennen läßt, nimmt die Vertiefung der Rollen von links nach rechts ab, die Rinne wird also immer flacher. Die durch das Siebband laufende Flüssigkeit wird in dem Troge E aufgefangen und nach einem Stoffänger geleitet. Der auf dem Siebbande gebildete Faserfilzstreifen wird nun durch das parallel mit D laufende Band F eingerollt. F erhält außer der Bewegung in der Längsrichtung des Faserbandes eine senkrecht dazu gerichtete hin- und hergehende, und zwar durch die Exzenter g (Fig. 3), die dadurch verstärkt werden kann, daß auch das Siebband D da, wo die Fasern bereits die Gestalt eines zusammenhängenden Breies angenommen haben, durch den Exzenter h eine hin- und hergehende Bewegung erhält. Es kommen so zwischen dem Einrollband F und dem Siebband D runde Fäden heraus, welche ein auf Spulen I aufwickelbares, weiter verarbeitbares Vorgespinst bilden. Es wird in der Trockenkammer J etwas nachgetrocknet und dann zwischen gerieften Plattenpaaren K und K^1 durchgelassen, von welchen das zweite eine in der Richtung des Fadenlaufes hin- und hergehende Bewegung macht. Dadurch wird das Vorgespinst nach verschiedenen Richtungen hin gebogen und gestaucht. Das hierdurch geschmeidig gewordene Vorgespinst kann dann auf Spulen L aufgewickelt werden, auf welchen es übertrocknet wird, um schließlich auf Spinnmaschinen bekannter Anordnung fertig versponnen zu werden.

(Fortsetzung folgt.)

Die Verfahren zur Herstellung von Kampfer auf synthetischem Wege.

Von Dr. Oskar Kausch-Berlin. (Schluß.)

Erfinder bezw. Patentinhaber	Literatur	Verfahren
C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof b. Mannheim	D. R.-Patent Nr. 177 291 (28. V. 1904) Zusatz zu Patent Nr. 177 290, franz. Patent Nr. 4663 Zusatz zu Patent Nr. 352 888, österr. Patent Nr. 28 950, brit. Patent Nr. 28 035/1904	Isoborneol wird durch Chlor in Abwesenheit von Wasser zu Kampfer oxydiert.
C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof b. Mannheim	D. R.-Patent Nr. 179 738 (2. VII. 1905) Zusatz zu Patent Nr. 177 290, franz. Patent Nr. 6208 Zusatz zu Patent Nr. 352 848, österr. Patent Nr. 33 453	Borneol wird in Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser mit Chlor zu Kampfer oxydiert.
Bruno Richard Seifert in Radebeul und Curt Philipp in Dresden (Chem. Fabrik von Heyden, Aktiengesellschaft in Radebeul)	Amerik. Patent Nr. 779 377	Man erhitzt zunächst aromatische Monooxycarbonsäuren mit Terpenen, spaltet die erhaltenen Bornyl- und Isobornylester der Oxycarbonsäuren mit Lösungen von kaustischen Alkalien ab und führt die dabei entstehenden Borneole mit Oxydationsmitteln in Kampfer über.
Karl Stephan und Paul Hunsalz in Berlin (Chem. Fabrik auf Aktien [vorm. E. Schering] in Berlin)	Amerik. Patent Nr. 790 601, franz. Patent Nr. 339 504, brit. Patent Nr. 26 779/1904	Man oxydiert direkt die Isoborneolester (Azetat) und isoliert den dabei entstehenden Kampfer.
C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof b. Mannheim (L. Ach in Mannheim)	D. R.-Patent Nr. 182 300 (16. VII. 1904), amerik. Patent Nr. 802 793	Isoborneol oder Borneol werden mit nitrosen Gasen behandelt und das entstehende Oxydationsprodukt mit Wasser zersetzt = Kampfer.
John Neish Goldsmith und The British Xylonite Company Limited in Brantham und Hale End (Essex)	Brit. Patent Nr. 17 573/1906	Isoborneol (dampf) wird der Einwirkung von fein verteiltem Kupfer in Abwesenheit von Luft oder Sauerstoff unterworfen = Kampfer.
John Neish Goldsmith und The British Xylonite Company Limited in Brantham und Hale End (Essex)	Brit. Patent Nr. 21 171/1906	Isobornylester werden der gemäßigten Wirkung von Salpetersäure ausgesetzt = Kampfer.
Société pour l'Industrie Chimique in Basel	Franz. Patent Nr. 362 956	Isoborneol wird in wässeriger Suspension mit Hypochloriten ev. in Gegenwart eines Sauerstoffüberträgers behandelt = Kampfer.
Curt Philipp in Dresden (Chem. Fabrik von Heyden Aktiengesellschaft in Radebeul)	Oesterr. Patent Nr. 3370, amerik. Patent Nr. 849 018, franz. Patent Nr. 365 974, brit. Patent Nr. 10 407/1906	Man gibt Isoborneol zu Salpetersäure unter deren Siedepunkt bei 40—50°C, alsdann rührt man um, bis die Entwicklung von nitrosen Gasen aufgehört hat. Das gebildete Kampfernitrat wird durch Wasser zersetzt.
Gesellschaft für chemische Industrie in Basel	Franz. Patent Nr. 377 936, brit. Patent Nr. 9857/1907	Isoborneol wird bei niedriger Temperatur (10—15°C) mit Stickoxyden enthaltender Salpetersäure behandelt = Kampfer.
Charles Glaser in Baltimore	Amerik. Patent Nr. 864 162 und Nr. 13 001	Ein Gemisch von Isoborneol mit einem Hypochlorit und Wasser wird erhitzt und der gebildete Kampfer abdestilliert.
Société A. Kunner u. P. Millat	Franz. Patent Nr. 382 226	Borneol aus dem Extrakt der Blumea balsamifera wird oxydiert = Kampfer.
Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel	Franz. Patent Nr. 387 539	Isoborneol wird auf elektrischem Wege unter Zusatz eines Katalysators (Mangan- oder Chromverbindungen durch Anwendung einer Anode aus Mangan, Ferromangan, Chrom usw.) oxydiert = Kampfer.
Charles Glaser in Baltimore	Amerik. Patent Nr. 875 062	Isoborneol wird in einer Kochsalzlösung suspendiert elektrolysiert = Kampfer.

Erfinder oder Patentinhaber	Literatur	Verfahren
Adolf Wack in Belleville, New Jersey (Verona Chemical Company in Newark) Franz Fritzsche & Co. in Hamburg u. Verona Chemical Company	Amerik. Patent Nr. 898 943 Schweiz Patent Nr. 41 216	Ein Gemisch von Borneol (Isoborneol) und einem primären aromatischen Amin (Sulfanilsäure) wird oxydiert.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen	D. R.-Patent Nr. 197 161 (28. IV. 1906)	Isoborneol wird in saurer Lösung und zwar in Gegenwart von Wasser oder anderen die Säure verdünnenden indifferenten Mitteln mittels Permanganat zu Kampfer oxydiert.
Dr. Schmidts & Co, G. m. b. H., in Düsseldorf	D. R.-Patent Nr. 203 791 (20. XII. 1906), brit. Patent Nr. 28 036/1907	Die Methylalkoholate des Borneols oder Isoborneols werden eventuell unter Zusatz eines Lösungsmittels (Toluol) durch Sauerstoff oder Oxyde der Schwermetalle und Superoxyde eventuell in Gegenwart eines Sauerstoffüberträgers (Quecksilberoxyd) oxydiert = Kampfer: 
Dr. Schmidts & Co., G. m. b. H., in Düsseldorf (Jacob Schmidts u. Gerhard Stalmann in Düsseldorf)	D. R.-Patent Nr. 203 792 (13. III. 1907), amerik. Patent Nr. 989 651, franz. Patent Nr. 385 352 und 387 053, österr. Patent Nr 39 460, schweiz. Patent Nr. 41 589, brit. Patent Nr. 3750/1908	Borneol, Isoborneol oder deren Ester werden bei Gegenwart von Basen (Natron) mit Superoxyden, Salzen der Metallsäuren oder Oxyden der Metalle auf eine über 100° liegende Temperatur (250° C) erhitzt = Kampfer.
A. Verley, Ed. Urbain und A. Feige in Paris	D. R.-Patent Nr. 220 838 (23. VI. 1907), franz. Patent Nr. 383 558, brit. Patent Nr. 14 550/1907	Borneol oder Isoborneol wird mit Hilfe einer Chromsäuremischung oxydiert, die aus etwa gleichen Teilen Natriumbichromat bezw. der entsprechenden Menge anderer Alkalibichromate und Wasser unter Zusatz von ungefähr 1½ bis 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und nachträgliches Verdünnen mit Wasser hergestellt ist = Kampfer.
The Clayton Aniline Co. Limited	Franz. Patent Nr. 389 071, schweiz. Patent Nr. 40 993, brit. Patent Nr. 21 946/1907	Isoborneol wird durch Chromsäure oxydiert unter Anwendung von Azeton als Lösungsmittel für den gebildeten Kampfer.
Dr. Geza Austerweil in Neuilly bei Paris	D. R.-Patent Nr. 217 555, amerik. Patent Nr. 979 247, franz. Patent Nr. 392 011, österr. Patent Nr. 49 729, brit. Patent Nr. 18047/1908	Die Oxydation des Borneols oder Isoborneols wird durch Luft oder Sauerstoff in Gegenwart von Salpetersäure und Vanadinsäure durchgeführt = Kampfer. Man kann diese Oxydation auch elektrolytisch durchführen, wobei Salpetersäure als Elektrolyt verwendet wird.
Oskar Florisoone in Vernier-Genf	Brit. Patent Nr. 5513/1908	Eine kalte Lösung von Borneol oder Isoborneol in einer nichtoxydablen Flüssigkeit (Kohlenstofftetrachlorid) wird mit einer Lösung von Kaliumbichromat u. Schwefelsäure oxydiert = Kampfer.
Joseph Hertkorn in Berlin	Amerik Patent Nr. 901 708, Brit. Patent Nr. 20 050/1908	Borneol wird der Einwirkung von naszierendem Sauerstoff unterworfen, d. i. man unterwirft Borneol der Einwirkung eines Gemisches einer Hypochloritlösung und Kupfersulfat und Eisensulfat oder der Chloride = Kampfer.
August Zimmermann in London (Chemische Fabrik auf Aktien [vorm. E. Schering] in Berlin)	Brit. Patent Nr. 26 708/1904	Borneol oder Isoborneol wird in Gegenwart eines Metalles z. B. Kobalt, Nickel, oder eines Metalloxydes (Kupferoxyd) auf 230–240 C) erhitzt = Kampfer.
Ossian Aschan in Helsingfors Rußland, u. Wilhelm Kempe in Berlin (Chemische Fabrik auf Aktien [vorm. E Schering] in Berlin)	Amerik Patent Nr. 994 437, franz. Patent Nr. 398 361	Borneol wird in flüssigem Zustande in Gegenwart eines katalytisch wirkenden Metalles, das allmählich zu der Flüssigkeit gegeben wird, erhitzt (au. 240°C) = Kampfer.
Dr. C. Ruder & Co. in Hamburg-Wandsbeck	D. R.-Patent Nr. 250 743 (7. XII. 1911), franz. Patent Nr. 449 744, schweiz. Patent Nr. 60 540	Borneol oder Isoborneol werden mittels des Chromsäuregemisches in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels (Benzol) derart oxydiert, daß das indifferente Lösungsmittel allmählich in solchen Mengen zugefügt wird, daß die bei der Oxydation auftretende Reaktionswärme keine lokale Ueberhitzung verursacht = Kampfer.

Nitrozellulose für Kollodium.

Von Prof. Dr. Th. Chandelon-Fraipont (Belgien). (Schluß.)

Tabelle V.

Versuche mit Nitrierbaumwolle M I. Kupferz. = 0,856. Temperatur: 40° C. — Dauer: verschieden.

Ordnungs-Nummer	Nitrations-dauer	Mischsäure H_2SO_4 %	Mischsäure HNO_3 %	Mischsäure H_2O %	Nitrozellulose Titel NO	Nitrozellulose N %	Ausbeute gefunden	Ausbeute theoretisch	Ausbeute Verlust %	Prozentlösliche	Viskosität Kollodion 4,5%
1	2 St.	67,00	14,99	18,01	177,63	11,14	127	155,23	18,18	100	8'',13
2	3 „	id.	id.	id.	178,02	11,17	128,3	155,42	17,45	100	7'',87
3	3 „	62,01	19,99	18,00	178,6	11,20	150	155,50	1,60	100	9'',13
4	4 „	id.	id.	id.	180.47	11,32	153,8	156,58	1,77	100	6'',93

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß:

1. der Stickstoffgehalt auch mit dieser Baumwolle ebensowenig mit dem Salpetersäuregehalt des Bades (15—20%) als mit der Nitrierdauer (2—3—4 Stunden) sich verändert;

2. die Verluste an Ausbeute im 15% HNO_3 enthaltenden Bade sehr große sind, nach 2 Stunden fast ebenso große als nach 4 Stunden mit der Nitrierbaumwolle C C. Im 20% HNO_3-Bad ist dieser Verlust im Gegenteil sehr gering, geringer mit dieser Baumwolle als mit Baumwolle C C (V. Tab. 1 u. 3);

3. die Löslichkeit ist vollständig;

4. die Viskosität ist so niedrig, daß man die Nitration nach zwei Stunden im 15% HNO_3-Bad und zwi-

schen drei und vier Stunden im 20% HNO^3-Bad als fertig ansehen kann.

Tabelle VI.

Versuche mit Nitrierbaumwolle M E. Kupferz. = 0,947. — Temperatur 40° C. — Dauer verschieden.

Ordnungs-Nummer	Nitrations-dauer	Mischsäure H^2SO^4 %	Mischsäure HNO^3 %	Mischsäure H^2O %	Nitrozellulose Titel NO	Nitrozellulose N %	Ausbeute gefunden	Ausbeute theoretisch	Ausbeute Verlust %	Prozentlösliche	Viskosität
1	2 St.	66,99	15,00	18,01	181,5	11,38	140,40	157,65	10,94	100	10",1
2	3 „	67,01	14,99	18,00	180,0	11,29	138,40	156,87	11 77	100	7",65
3	3 „	61,99	20,03	17,98	175,64	11,01	155,0	154,74	0	100	12",23
4	4 „	61,99	19,99	18,02	176,2	11,05	154,7	155,01	0,18	100	23",85
5	3 „	56,99	25,00	18,01	182,21	11,43	157,7	158,67	0,98	100	47",17
6	4 „	id.	id.	id.	184,9	11,59	156,4	159,34	1,85	100	39",55

Wenn man Stickstoffgehalt, Verlust an Ausbeute. Löslichkeit und Viskosität betrachtet, erkennt man, daß diese Resultate mit den schon früher angegebenen im allgemeinen stimmen. Um den Einfluß von verschiedenen Baumwollsorten zu zeigen, habe ich die folgende Tabelle VII aufgestellt.

Tabelle VII.

Mischsäure	Baumwolle Zeichen	Baumwolle Kupferzahl	Nitrationsdauer bei 40° C	Nitrozellulose Titel NO	Nitrozellulose N %	Verlust an Ausbeute %	Viskosität Kollodion zu 4,5%	vgl.
	MI	0,856		177,63	11,14	18,43	8",13	Tab. V Nr. 1
	ME	0,947	2 St.	181,5	11,38	10,94	10",10	„ VI „ 1
HNO^3	CC	1,623		173,2	10,86	10,47	7",34	„ II „ 2
15%	MI	0,856		178,02	11,17	17,45	7",87	Tab. V Nr. 2
	ME	0,947	3 St.	180,00	11,29	11,77	7",65	„ VI „ 2
	CC	1,623		181,00	11,35	11,67	7",38	„ II „ 3
	MI	0,856	3 St.	178,60	11,20	1,60	9",13	Tab. V Nr. 3
	ME	0,947		175,64	11,01	0	12",23	„ VI „ 3
HNO^3	MI	0,856		180 47	11,32	1,77	6",93	Tab. V Nr. 4
20%	ME	0,947	4 St.	176,20	11,05	0,18	23",85	„ VI „ 4
	CC	1,623		182,5	11,44	3,42	10",03	„ I „ 2
HNO^3	ME	0,947	4 St.	184,9	11,59	1,85	39",55	Tab. VI Nr. 6
25%	CC	1,623		179	11,22	1,62	16",00	„ I „ 3

Diese Tabelle zeigt deutlich, daß, wenn man das 15% HNO^3 enthaltende Nitrierbad betrachtet, fast kein Unterschied in dem Stickstoffgehalt der Nitrozellulose zu konstatieren ist, wohl aber in der Viskosität und noch mehr in dem Verlust an Ausbeute ein merklicher von der Baumwollenatur (bezw. Vorbereitung derselben) abhängiger Unterschied besteht. Diese Unterschiede sind geringer bei den Bädern mit 20% und 25% HNO^3. Es ist noch zu bemerken, daß die Baumwolle mit der kleinsten Kupferzahl auch den größten Verlust gibt. Es ist daher wahrscheinlich, daß diese Baumwolle im Betrieb eine spezielle Behandlung erfahren hat; nichtsdestoweniger muß man annehmen, daß die Kupferzahl nicht ein gewisses Kriterium für die Güte einer Nitrierbaumwolle abgibt.

Aus dem vorliegenden Versuche kann man erstens schließen, daß die mit 18% Wasser und 25% oder mehr Salpetersäure enthaltender Mischsäure bereitete Nitrozellulose nicht zur Kunstseide-Fabrikation dienen kann, weil ihre Viskosität zu groß sein wird. Dieser Nachteil wird sicher zu vermeiden sein, wenn man die Baumwolle bei höherer Temperatur oder während einer längeren Zeit nitriert. Aber diese Prozesse sind im Betriebe nicht durchführbar: auf der einen Seite ist die höhere Temperatur den Arbeitern lästig durch die Dämpfe, auf der andern Seite nötigt eine längere Nitrierdauer zu einer Vermehrung des Materials.

Aus den obigen Zahlen kann man zweitens schließen, daß die Nitrierbäder mit nur 15 oder 20% Salpetersäure günstige Resultate liefern: mit der 15% HNO^3 enthaltenden Mischsäure ist die Viskosität kleiner, aber der Ausbeuteverlust größer. Aber ich muß bemerken, daß diese Viskosität mit Kollodiumlösungen von 4,5% Nitrozellulose ermittelt wurde; wie ich schon gesagt habe, ist es nicht bewiesen, daß so kleine Unterschiede nicht mit konzentrierten Kollodiumlösungen größer werden. Um diesen Punkt aufzuklären, habe ich mit Nitrierbaumwolle MI, wovon ich genügend in Hand hatte, zwei neue Nitrationen durchgeführt: die erste mit 192 g Baumwolle (getrocknet) und 6075 C^3 Mischsäure (H^2SO^4:76,97—HNO^3:15,05—H^2O:17,98%); die zweite mit 90 g derselben Baumwolle und 2835 ccm Mischsäure (H^2SO^4:62,08—HNO^3:19,17—H^2O:17,95%). Die Nitrationsdauer war für die erste 2¹/₄ Stunden, für die zweite 3¹/₄ Stunden; für die beiden war die Temperatur 40° C.

Die Mischsäure mit der Nitrozellulose wurde auf einen Büchnertrichter gegossen, darauf mit einem Porzellanstössel gepreßt und zugleich abgesaugt. Dann gießt man die Nitrozellulose in einen großen Behälter mit kaltem, mechanisch gerührtem Wasser in kleinen Fraktionen aus. Gewaschen wurde 24 Stunden lang in laufendem Wasser. Die Nitrozellulose wurde dann abgeschleudert, viermal mit Wasser gekocht, nochmals abgeschleudert und dann getrocknet zuerst in der Luft, dann bei 50° C. im Trockenschranke, endlich im Exsikkator über Schwefelsäure.

Der NO-Titel wurde für die erste mit 179,8, für die zweite Nitrozellulose mit 181,4 gefunden.

Mit diesen beiden Nitrozellulosen habe ich Kollodium hergestellt durch Lösen in 200 ccm Alkohol (2 vol.) und Aether (3 vol.), resp. 2, 4, 6 etc., bis 20 g von der Nitrozellulose Nr. 1 aus 15% HNO^3-Bad kommend und resp. 8, 10 bis 20 g von der Nitrozellulose Nr. 2 aus 20% HNO^3-Bad kommend.

Ich habe noch Kollodium bereitet mit Mischung. Alkohol (1 vol.), Aether (2 vol.), deren 200 ccm zum Lösen resp. 9 und 14 g der Nitrozellulose 1 und 9, 12 und 14 g der Nitrozellulose Nr. 2 benützt werden.

Die Nitrozellulose und die Alkohol-Aethermischung waren mit einigen Glasperlen (um die Umrührung gut zu bewirken) in dickglasige, mit Kork gestöpfte Flaschen eingelegt; die Stopfen waren mit Paraffin bedeckt und zugeschnürt. Die Mischung wurde mechanisch während 3 oder 4 Tage für die konzentrierten Kollodiumlösungen (bis man keine gelatinöse Klumpen sieht) umgerührt. Ich habe die Untersuchungen mit Cochius Viskosimeter immer bei 14° C., und Luftblase 1 C^3, gemacht. Die Zahlen sind das Mittel von 6 Prüfungen; ich erhielt folgende Viskositätszahlen (Tabelle VIII):

Tabelle VIII.

Gewicht der Nitrozellulose in 100 ccm Alkohol Aether	Aus 15% HNO^3 Mischsäure: 2 v. Alkohol 3 v. Aether (1)	Aus 15% HNO^3 Mischsäure: 1 v. Alkohol 2 v. Aether (2)	Aus 20% HNO^3 Mischsäure: 2 v. Alkohol 3 v. Aether (3)	Aus 20% HNO^3 Mischsäure: 1 v. Alkohol 2 v. Aether (4)
Nr. 0	3",57 (alk. äth.)			
1	3",72			
2	3"			
3	4",50			
4	6",57		14",01	
4,5		10",76		23",85
5	12",27		41",20	
6	23",61		91",13	110",37
7	47",73	59",50	214",67	216",30
8	90",45		406",73	
9	150",35		623",90	
10	284",03		zu dick	
11	438",27			
12	732",35			
13	zu dick			

Die Zahlen der Spalte 10 haben mir erlaubt, eine große graphische Darstellung herzustellen; auf die Abszisse sind die Nitrozelluloseprozente und auf die Ordinate die Viskositätszahlen geschrieben. Ich habe dafür Milligrammpapier L. M. benützt, hiervon habe ich 6½ Blätter Ende zu Ende geleimt genommen. Die Sekunden waren 5 mm in Abstand, um die Zehntel notieren zu können; die Nitrozelluloseprozente waren 30 mm in Abstand, um 1/30, selbst 1/60 der Einheit zu notieren.

Auf derselben graphischen Darstellung habe ich noch die Zahlen der Spalten 2, 3 und 4 gezeichet. Die Linie der Spalte 3 ist eine Kurve, die von 5% Nitrozellulose (12″,27) stark aufsteigt; von 7% (47″,73) sich der Vertikale nähert. Die Linie der Spalte 3 macht keine Kurve; sie ist eine schräge Linie, laufend zur Linie der Spalte 1 parallel, so sehr, daß an 42″ die beiden Linien 81 mm und an 621″, 82 mm abständig sind.

Diese graphische Darstellung zeigt auch, daß, für die Kollodionen mit 2 vol. Alkohol und 3 vol. Aether vorbereitete, die Gewichte der Nitrozellulose 1 und 2 eine gleiche Viskosität geben im ungefähr gleichen Verhältnis Dieses ist durch Tabelle IX bewiesen.

Tabelle IX.

Kollodion der Nitrozellulose Nr. 2 (aus 20% HNO^3-Bad) zu:		Kollodion der Nitrozellulose Nr. 1 (aus 15% HNO^3-Bad)
4%	besitzt gleiche Viskosität als	5,15%
5 „	„	6,74 „
6 „	„	8,00 „
7 „	„	9,49 „
8 „	„	10,80 „
9 „	„	11,56 „

Die Verhältnisse sind daher:

$$\frac{5,15}{4} = 1,29 \quad \frac{9,49}{7} = 1,34$$

$$\frac{6,74}{5} = 1,35 \quad \frac{10,80}{8} = 1,35$$

$$\frac{8}{6} = 1,33 \quad \frac{11,56}{9} = 1,29, \text{ d. h. im Mittel } 1,33.$$

Hat man diesen Koeffizient zwischen verschiedenen Nitrozellulosen festgestellt, ist es leicht, das nötige Quantum der A-Ae-Mischung zu gleicher Viskosität zu berechnen. Zum Beispiel seien drei Nitrozellulose, deren eine als Typus betrachtet; sei a der Viskositätskoeffizient zwischen dem Typus und der zweiten Nitrozellulose und b derselbe Koeffizient zwischen dem Typus und der dritten; man bereitet Kollodionen gleicher Viskosität mit P^{gr} des Typus und $V^{c.c.}$ die A-Ae-Mischung, P^{grm} der zweiten Nitrozellulose und $V \times a^{c.c.}$ der Mischung; P^{grm} der dritten und $V \times b^{c.c.}$-Mischung.

Die Viskositätszahlen der mit 1 vol. Alkohol und 2 vol. Aether bereiteten Kollodiumlösungen, graphisch dargestellt und miteinander verglichen, zeigen, daß der Einfluß der Zusammensetzung der Mischung nicht groß auf der Viskosität ist.

a) für Nitrocellulose des 15% HNO^3-Bades stimmen

4,5 g in 100 cc Alk. (1 vol.) + Aeth. (2 vol.) mit 4,77 g in 100 cc Alk. (2 vol.) Aeth. (3 vol.)

7 g in 100 cc Alk. (1 vol.) + Aeth. (2 vol) mit 7,14 g in 100 cc Alk. (2 vol.) Aeth. (3 vol.)

überein.

$$\text{Vergleich: } \frac{4,77}{4,5} = 1,06 \quad \frac{7,14}{7} = 1,02$$

b) für Nitrocellulose des 20% HNO^3-Bades stimmen

4,5 g in 100 cc 1 vol. Alk. + 2 vol. Aeth. mit 4,46 in 100 cc Alk. (2 vol.) + Aeth. (3 vol.)

6,0 g. in 100 cc 1 vol. Alk. + 2 vol. Aeth. mit 6,19 in 100 cc Alk. (2 vol.) + Aeth. (3 vol.)

7,0 g in 100 cc 1 vol. Alk. + 2 vol. Aether mit 7,0 in 100 cc Alk. (2 vol.) + Aeth. (3 vol.)

$$\text{Vergleich: } \frac{4,46}{4,5} = 0,99 \quad \frac{6,19}{6} = 1,03 \quad \frac{7}{7} = 1 \text{ überein.}$$

Diese Verhältnisse sind also von beiden Seiten gleich oder ganz nahe 1. Man beobachtet auch auf der graphischen Darstellung, daß für beide Nitrozellulosen die Kurven der Mischung 1 Al.+2 Aeth. und 2 Al.+3 Aeth. sich bei 7% vereinigen (v. Tab. VIII). Nun also ist der Preis der einzige Grund der Wahl einer oder anderen Mischung Alkohol-Aether.

Wir haben gesehen, daß der Unterschied zwischen den der 15% oder 20% HNO^3-Bäder Nitrozellulose 1,33 (1,325) für Kollodionen mit 2 Al. + 3 Aether war. Wenn dieses Verhältnis wirklich besteht, so ergibt sich daraus, daß ein 6%-Kollodion, Nitrozellulose des 15% HNO^3-Bades, dieselbe Viskosität haben muß als ein Kollodium mit 4,51% Nitrozellulose des 20% HNO^3-Bades.

Ich habe diese Kontrolle gemacht; hierunter folgen die Viskositätszahlen (Mittel von 6 Beobachtungen) bei 18° C. mit einer 1 c.c.-Luftblase:

Nitrozellulose aus 15% HNO^3-Bade Koll. 6% 21″,80
„ „ 20% „ „ „ „ 4,51% 23″,52.

Wenn man den Genauigkeitsmangel solcher Prüfungen berücksichtigt, so stimmen diese Zahlen genügend überein. Die Viskosität der Lösungen zu 4, 5 bis 10% einer Nitrozellulose nach meinem Verfahren (vgl. Kunststoffe 15. Mai 1913) behandelt, habe ich auch auf der graphischen Darstellung niedergeschrieben. Die so erhaltenen Zahlen sind zusammen in folgender Tabelle niedergelegt:

Tabelle X.

Kollodium % 2 Aeth. + 1 Alk. Vol.	Viscosität bei 14°C Luftblasen 1 Cc	% Kollodium der graphischen Darstellung übereinstimmend g	Verhältnis
4	4″,38	2,87	$\frac{2,87}{4} = 0,72$
5	4″,77	3,10	$\frac{3,10}{5} = 0,62$
6	6″,00	3,72	$\frac{3,72}{6} = 0,63$
7	8″,49	4,35	$\frac{3,35}{7} = 0,62$
8	12″,48	5,02	$\frac{5,02}{8} = 0,63$
9	20″,70	7,67	$\frac{5,67}{9} = 0,63$
10	29″.13	6,25	$\frac{6,25}{10} = 0,62$

Aus den vorgehenden Versuchen muß man also schließen, daß ein Viskositätsverhältnis besteht, welches, wenn einmal festgestellt, erlaubt, Kollodiumlösungen von gleicher Viskosität zu bereiten aus verschiedenen Gewichten Nitrozellulose mit einem gewissen Volumen der Alkohol-Aethermischung.

Dieses ist sicher für flüssige Kollodiumlösungen, aber nur wahrscheinlich für die teigigen. Um diesen Punkt aufzuklären, habe ich die Spinnfähigkeit der teigigen Kollodiums zu messen versucht; und zu diesem Zwecke habe ich den hier gezeichneten Apparat konstruiert.

Er besteht aus einer metallischen Spindel a, im zylindrischen Teil b sich bewegend, wo sie mit einer kleinen Feder c befestigt ist. Ihr unteres Ende trägt eine abgeschliffene Glasscheibe d, an welcher ein Index e fixiert ist. Dieser kann sich also längs eines in Mitte graduierten Lineals f bewegen. Auf dem Fuß g des Apparats steht eine zweite abgeschliffene Glasscheibe r, welche einen Einschnitt, 1 cm breit und 1 mm tief, in

der Mitte besitzt. Wenn die beiden Scheiben zusammengepreßt sind, so ist noch ein Zwischenraum von 1 cm tief und 1 cm breit vorhanden. Um teigiges Kollodium mit diesem Apparat zu probieren, legt man mit einem Glasstabe zwischen die beiden Scheiben ein Teilchen des teigigen Kollodiums; man preßt die Scheiben zusammen und dann zieht man sie langsam auseinander.

Fig. 1.

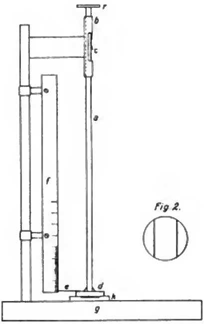


Fig. 2.

Mehrere Fäden zwischen den beiden Scheiben dehnen sich und zerbrechen nacheinander. Sobald die letzte Faser zerbrochen ist, bildet man die Höhe auf dem Lineal. Die teigigen Kollodiums waren wie folgt bereitet: Man bringt in ein Wiegegläschen Nitrozellulose und Aether-Alkoholmischung; man schließt und läßt während zwei Tagen allmählich lösen; dann rührt man mit einem Glasstabe stark um; man schließt und läßt noch während zwei oder mehr Tagen an frischem Ort ruhen, bis die Blasen verschwunden sind und das Kollodium homogen erscheint. Wenn das nicht der Fall ist, so muß noch mit dem Glasstab umgerührt werden und dann ruhen lassen.

Ich habe auf diese Weise zwei Kollodiums bereitet, die eine mit 26 CC Aether-Alkoholmischung (2 vol. Alk. + 3 vol. Aeth.) und 5 g Nitrozellulose aus 15% HNO^3-Nitrierbad kommend, d. h. Kollodium zu 19,23%, die andere mit 34 CC. derselben Mischung und 5 g Nitrozellulose (aus 20% HNO^3-Nitrierbad, d. h. Kollodium zu 14,45%). — Der Viskositätskoeffizient für diese beiden Nitrozellulosen war zu 1,33 gefunden worden. Wie ich oben erwähnte, war die Mischung daher nach der Formel 1,33×5 berechnet. Die erhaltenen Resultate folgen:

Kollodium von Nitrozellulose aus 15% HNO^3-Nitrierbad 19,23% — 22°C. Höhe mm	Kollodium von Nitrozellulose aus 20% HNO^3-Nitrierbad 14,45% — 22°C. Höhe mm
90	53
112	51
130	49
85	75
80	74
97	46
86	47
128	55
160	87
92	44
102	40
104	74
117 Mittel 102	73 Mittel 59

Hieraus geht hervor, daß die niedriger nitrierte Nitrozellulose eine viel höhere Spinnfähigkeit besitzt; da die Kollodiums nach dem Viskositätskoeffizient bereitet worden waren, muß man schließen, daß es nötig ist, um teigiges Kollodium zu bereiten, ein größeres Volumen Aether-Alkohol, als dieses durch den Viskositätskoeffizient angegeben wird, zu benützen.

Zur Prüfung dieser Ansicht habe ich einen neuen Versuch mit Kollodium zu 12,82% mit Nitrozellulose aus 20% HNO^3-Nitrierbad, d. h. 5 g Nitrozellulose und 39 cc. Aether-Alkoholmischung hergestellt. Das Mittel von 13 Proben bei 22°C. betrug 143,6 mm, also ein Verhältnis von $\frac{19,23}{12,82} = 1,5$ statt 1,33. Im Vergleich mit dem Kollodium von Nitrozellulose aus 15% HNO^3-Nitrierbad ist die Verdünnung hier zu groß. Doch dieser letzte Versuch bestätigt meine frühere Bemerkung.

Ich möchte noch hinzufügen, daß meine Vorrichtung nicht vollkommen ist; es ist unmöglich, jedesmal ein gleiches Volumen des Kollodiums auf die untere Scheibe zu legen; es ist auch unmöglich, immer mit gleicher Behendigkeit zu erhöhen, so daß die Fäden mehr oder minder zahlreich sein werden und mehr oder minder rasch zerbrechen werden (s. oben).

Doch kann man diesem Nachteile abhelfen, wenn man viele Proben macht: das Mittel kommt der Wahrheit nahe.

Allgemeine Schlußfolgerungen:

1. Wie Lunge und seine Schüler schon gezeigt haben, erhält man zu 100% lösliche Nitrozellulose, wenn man Mischsäure mit 18% Wasser benützt. Doch muß die Nitrationsdauer dann bei 40° C. ungefähr zwei Stunden, bei 35° C. drei Stunden betragen.

2. Der Gehalt der Mischsäure an Salpetersäure wirkt auf die Löslichkeit der Nitrozellulose ein. Man erhält die löslichste, d. h. die, deren Viskosität für gleiche Temperatur und Dauer der Nitration mit wenig nitrierter Mischsäure die mindeste ist. Wenn man sehr lösliche Nitrozellulose erhalten will, so soll das Nitrierbad nicht mehr als 20% HNO^3 bei 40° C. enthalten.

3. Der Verlust an Ausbeute ist am größten bei Mischsäure mit weniger Salpetersäure (15% HNO^3); dieser Verlust hängt auch von der Baumwollesorte ab: eine kleine Kupferzahl hat hier keine wirklich Bedeutung.

Gummifaden.

Von k. k. Fachschullehrer Joseph Sponar.

Weniger bekannt ist die Fabrikation dieses Industrieartikels, welcher heute bereits ständigen Boden gefaßt und eine verbreitete Verwendung zu verzeichnen hat. Mit den folgenden Zeilen seien Herkommen, Erzeugung und allgemeine Verwertung besprochen.[1])

Das Herkommen. Bekanntlich wird das Gummi aus dem milchigen Safte der mannigfachen tropischen Bäume (genannt Federharzbaum oder Gummi-elastikon) und Sträucher gewonnen. Für Gummifaden kommt die beste Kautschuksorte, der Parà-Kautschuk, in Betracht, welcher aus dem Gebiete um den Amazonenstrom herstammt und nach der Hauptstadt der brasilianischen Provinz Parà nachbenannt wurde. Heute ist jedoch diese Bezeichnung zur Gruppenbenennung herabgesunken und erhalten Sorten diesen Namen, welche selbst Brasilien gar nicht gesehen haben. Bedeutende Abgabestellen sind auch die großen Nebenflüsse des Amazonenstromes, wie Madeira

[1]) Ich verweise überdies auf meine Abhandlung „Gummi in der Textilindustrie", erschienen im Jahrgange 1913 der Zeitschrift „Elsässisches Textilblatt" in Gebweiler und auf das Werk „Der Gummitechniker", welchen ich einiges entnommen habe; letzterer als Band I (1910) und Band II, kann für ausführliches Spezialstudium bestens empfohlen werden.

Purus u. a. — Bolivien mit den Hallvian-Parà hat in den europäischen Gummifaden-Fabriken den besonderen Abnehmer, doch decken auch die amerikanischen Gummifabriken hievon meist ihren Bedarf; der Wert des letzteren beruht auf den alten Anlagen. Noch zu erwähnen ist das Orinoco-Gebiet, das nur zufolge der unsaglich schlechten Verkehrsverhältnisse hintenan steht. Es soll nunmehr die in Südamerika gebräuchliche Gewinnung erörtert werden. Der durch Einschneiden, Anstechen oder Ankerben der Rinde der Gummibäume ausfließende und gesammelte Milchsaft wird auf Kautschuk „borracha" wie folgt getrocknet: Unter einen drehbar befestigten Holzstock, der in der Mitte meist mit Lehm verstärkt ist, erzeugt man ein rauchreiches offenes Feuer (ölreiche Nüsse verstärken den Rauch). Sind diese Vorbereitungen beendet, so gießt man vorsichtig aus flachen Schlüsseln, in welche aus den Einsammelgefäßen die Gummimilch gefüllt wurde, auf den Mittelteil des langsam gedrehten Holzpflockes den Milchsaft. Gemäß der Trocknung wird immer frisch aufgegossen, bis ein größerer Klumpen entsteht. War starker Rauch, so kann man die einzelnen Schichten erkennen und durch Riß auch trennen, bei schwachem Rauche ist die Verbindung inniger und ein lagenmäßiges Aufreißen unmöglich; die erste Art heißt hard cure fine Parà, die letztere soft cure fine Parà. Der Name Parà ohne fine gilt für unreine oder schlechtere Sorten. Noch eine Bezeichnug muß erwähnt werden. Wenn die Experten in den Handelhäfen, z. B. Parà oder Manaus die Kautschukballen übernehmen, so werden diese überprüft. Finden sich hiebei schwammige Schichten vor, so erhält das betreffende Kolli statt fine die mindere Benennung entre-fine Parà. — Die Bereitung durch Fällung des Kautschuksaftes mit Alaun und anderen Zusätzen findet bei Virgin-Parà etc. Anwendung. Das Rohprodukt hat dann Brotform und riecht nach Käse. Die unter den Namen Ceylon-Parà ausgebotenen Sorten, wohl auch andere, sind brasilianische Hevea-Arten, die auf Ceylon Plantagen oder solchen in Afrika und Asien gezogen wurden. Sie haben für Gummifaden noch keinen Bezug.

Eigenschaften und Erzeugung. Gut getrockneter und gereinigter Rohkautschuk (abgesaugt) hat ein spezifisches Gewicht von 0,925 bis 0,967. Er ist ausgespannt durchscheinend und hat im natürlichen Zustande braune Farbe. Bei 17° C. ist unvulkanisierter Kautschuk weich, biegsam und verhältnismäßig elastisch. Setzt man ihn der Kälte aus, so wird er hart und spröde, kann aber, in die normale Temperatur zurückversetzt, die alten guten Eigenschaften wieder erlangen. Anders ist es bei der Einwirkung von Licht, welches bleibendes Zersetzen und Verderben hervorruft. Näßt man ihn weiters in seinem natürlichen Zustande an, spannt ihn aus und trocknet nachher, so behält er diese neue Länge. Rohkautschuk läßt sich schwer zerschneiden und haften Schnittflächen mit bedeutender Adhäsion aneinander; erwärmt man letztere mäßig, so kann durch starkes Pressen ein Vereinen erreicht werden. Durch Mineralfarbstoffzusätze ist ein Färben in Rot, Weiß und Grün möglich; weiters kann man mit Pigmentfarben äußere Anfärbung erzielen. Nebst der chemischen Indifferenz ist die Aufnahmsfähigkeit für Schwefel von hoher Bedeutung. 3 bis 15 Proz. Schwefelblüte unter Kneten zugemischt und in Brennkesseln auf 125 bis 150° C. erhitzt, läßt das sogenannte vulkanisierte Weichgummi entstehen, das erst die richtige Elastizität bekommt und wasserdicht ist. Man sagt: der plastische (formbare) Zustand wurde in den elastischen überführt. Nur in dünneren Schichten und bei ständiger Berührung mit warmen Wasser, wird es weiters nunmehr angegriffen. Es sind deshalb nach vorigen die Gummifaden-Erzeugnisse, welche hierher gehören, nicht in lichten, heißen und nassen Lokalen aufzubewahren, sondern hiezu kühle und dunkle Räume zu benützen. Von den anderen Eigenschaften, wie auch dem Erzeugnisse Hartgummi etc., kann als minder wichtig oder hier nicht hiezu gehörig abgesehen werden.

Zur Erzeugung der Gummifäden ist vor allem praktische Erfahrung notwendig, da sonst günstige Resultate ausbleiben. Wie schon erwähnt, wird das beste Rohmaterial — Parà von alten Bäumen — genommen, um hohe Elastizität zu erzielen; dieses hat einen maximalen Harzgehalt bis 2·8 Prozent, während der Eiweißgehalt nicht einmal diese Grenze erreicht. Wir wollen nun in möglichster Kürze die technischen Details der Reihe nach durchgehen und nur soweit als es unbedingt zum Verständnisse notwendig ist, bei einzelnen Punkten verweilen; zur technischen Fertigkeit gehört ja sowieso eigenes Studium.

Das Rohgummi muß gewalzt und gewaschen werden, was auf Walz- und Waschwalzwerken unter reichlichem Wasserzufluß geschieht. Die Walzwerke sind zwei und dreiwalzig, mit hohlen Walzen, die für das Waschen meist geriffelt oder rauh überdreht sind; auf den Antrieb, der Momentausrückung, der praktischen Bauart und Details ist besonderes Gewicht zu legen. Der gewaschene Rohkautschuk wird in Blechkasten unterhalb der Waschwalzen gesammelt und auf einer ähnlich gebauten Maschine mit glatten Hauptwalzen unter leichter Wasserspülung zu schwachen Lagen, sogen. Fellen, ausgewalzt; sie erreichen eine Länge bis zu 4 Meter. Die Felle werden sodann auf Stangen gehängt und in Trockenkammern unter Luftzug und mäßiger Temperatur getrocknet. Die Figur 1 zeigt ein Waschwalzwerk der Firma C. G. Haubold jr., Chemnitz, veranschaulicht, welche auf diesem Gebiete nennenswerte Erfolge aufzuweisen hat und neuzeitlich gemäß mit ihren Verbesserungen Schritt hält.

Nun folgen nochmaliges Reinigen, Kneten, Mischen, Walzen. Durch den häufig angewendeten Mastifikator erzielt man gutes Verdichten der gekneteten Gummimasse; die letztere kommt dann in große Kästen eines Lösungswerkes und wird durch ungefähr 2 Tage der Einwirkung von Benzin oder Schwefelkohlenstoff zwecks Auflösung ausgesetzt, worauf man dann den bestimmten



Fig. 1.
Waschwalzwerk. (C. G. Haubold jr., Chemnitz).

Prozentsatz Schwefelblume zumischt und endlich die ganze Masse solange durcharbeitet, bis klare Lösung entsteht. Für den weiteren Werdegang benützt man vorzugsweise in unseren, sowie in den englischen und amerikanischen Gummifadenfabriken, die Erzeugung durch Streichen, da damit wohl eine teuerere aber bessere Qualität gewonnen werden kann: genannt „gestrichene Fäden."

Auf der Spreading- oder Streichmaschine — siehe auch Figur 2 — wird die Lösung mit Hilfe der Walzen auf ein dichtes, mit Schellack überzogenes Leinentuch von etwa 64 bis 65 m Länge und ungefähr 1½ m Breite aufgetragen. Die Schichtenhöhe muß nach der späteren Fadenstärke aufgebracht werden. Nach entsprechender Trocknung der Gummilage nimmt man dieselbe vom Mitläufertuche herab und wickelt sie auf einem Aufwickelbocke auf. Ist das Leinentuch abgenützt, so wird es ausgewechselt oder frisch hergerichtet. — Werden statt Spreaders Vierwalzenkalanders, gleich Figur 3, verwendet, also die Platte durch Auswalzen oder Ausziehen erhalten, so spricht man von „gezogenen Fabrikaten." Ist die sorgfältige Mischung durchgeführt, so veranlaßt man unter größerer Wärme rascheste die Ausziehung. Die Walzen des Kalanders sollen sehr glatt bearbeitet sein, gleiche Temperaturerhaltung ermöglichen (Thermo-

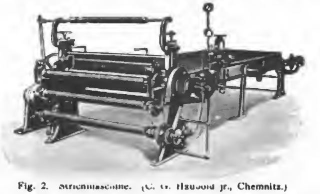


Fig. 2. Streichmaschine. (C. G. Haubold jr., Chemnitz.)

meter) und leicht zugänglich sein; der Gang soll äußerst ruhig erfolgen. Für feinste Arbeit eignen sie sich minder, erfordern heikle Beobachtung, geben hingegen raschere Produktion und sparen an Benzin. Doublierte Platten werden wie gestrichen erzeugt und dann gezogen.

Die wie besprochen erhaltenen Gummiplatten sind nur plastisch, sie kehren also ausgedehnt nicht in die ursprüngliche Lage zurück, und werden deshalb dem Vulkanisieren unterzogen, um die nötige Elastizität zu bekommen. Gegen die Klebrigkeit streut man gerne gleich jetzt Talkum oder seltener Maispulver auf. Nun wickelt man sie entweder auf eiserne Walzen auf und setzt sie in einem geschlossenen Kasten (Kessel) durch längere Zeit einem entsprechend hohen Dampfdrucke aus oder aber man wickelt sie in einen Körperstoff ein und kocht sie unter Dampfdruck (2½ Atm.). Endlich werden dieselben abgezogen und ausgewaschen. Dieses vorstehende heiße Vulkanisieren, verursacht durch chemische Bindung des Schwefels die Eigenschaftsänderung und kann durch verschiedene basische Zuschläge und Dauer der Behandlung und Druck verändert wirken.

Aus den vulkanisierten, plattenförmigen Weichgummiflächen wird durch Zerschneiden mittelst automatischer **Schneidmaschinen** der **Gummifaden** gewonnen. Die Form ist hier quadratisch, weshalb als Teilung der Schnittlinien die Höhe der Gummianlagen in Betracht kommt. Die Teilung selbst wieder ist immer

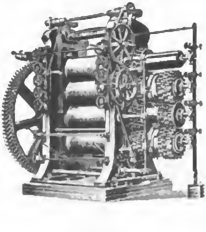


Fig. 3.
Vierwalzenkalander. (C. G. Haubold jr., Chemnitz.)

ein Bruchteil eines englichen Zolles (25,3 mm) und wird darnach die **Einheitsnumerierung** benannt. Zum Beispiel: die Nummer 30 hat ein Gummifaden, wenn man auf 1 Zoll englisch 30 einzelne Faden nebeneinander legen kann usw.

Außer dieser Teilungsnumerierung wird von den Gummifädenfabriken, jedoch ohne Garantie oder höchstens um 5 Prozent nach auf- oder abwärts, auch eine Art **Längennumerierung**[8]), bezogen auf 1 kg., für die Kunden herausgegeben, wie folgt:

Nr.	ungefähr Meter	Nr.	ungefähr Meter	Nr.	ungefähr Meter	Nr.	ungefähr Meter
6	59	18	540	30	1510	40	2700
8	100	20	660	32	1720	42	2980
10	165	22	810	34	1960	44	3300
12	235	24	950	36	2200	50	4400
14	320	26	1130	38	2450	52	4800
16	420	28	1320				

Nach der englischen Bestimmung beziehen sich die Weite auf 1 englisches Pfund und erhält dabei der Faden eine Länge von 60 Yard, wie

Nr.	Fadenzahl	Nr.	Fadenzahl	Nr.	Fadenzahl	Nr.	Fadenzahl
24	10½	32	15	38	21	44	28
26	11	34	17	40	23	46	31
28	12	36	19	42	27	50	36
30	13						

Das Zerschneiden der vulkanisierten Platten bei stärkeren Gummifäden kann auch so geschehen, daß die ersteren zu einer Art Hohlzylinder vereinigt werden, welchen man sodann auf eine Hohlwalze aufzieht und einer besonderen Schneidmaschine vorlegt. Die Letztgenannte hat weiters den Gummizylinder schraubenartig so zu zerschneiden, daß Flachbänder, oder eigentlich Flächen, von 1 mm Seitendimension entstehen. Die noch notwendige Längsteilung in mm, damit Quadratfaden werden, geschieht durch Parallelschnitte.

Sollte die Erzeugung als **„gepreßte Gummifäden"** erfolgen, so wurde die wie erforderlich hergerichtete Gummimasse, unter hohem Drucke, durch eine mit runden Millimeter-Oeffnungen versehene Platte gepreßt.

Bei derartigen Methoden entstehen dadurch feinere Nummern, daß man die Faden vorerst in kochendem Wasser aufweicht und nacher unter Spannung auf eine Trommel aufwickelt. Man beläßt nun das Ganze einige Tage in einem kühlen Raume, wodurch auch nach Abnahme die Verfeinerung verbleibt. Durch Wiederholung kann man stufenweise immer feinere Nummern erzielen und ist es bemerkenswert, daß auf einmal höchstens um 8 bis 10 Längeneinheiten verstreckt werden kann. Werden die gekneteten Platten warm durch ein Walzwerk mit einem rinnenartigen Furchen gelassen, so erhält man gleichfalls Gummifaden, die in diesem Falle als **„runde Fäden"** benannt werden. Dieses Erzeugnis ist mit den gepreßten Fäden äußerlich gleich und muß die eventuelle Verfeinerung auch wie dort ausgeführt werden.

Die Verwendung. Die Gummifaden stehen glatt als „nackt" oder „umsponnen" mit Baumwolle oder anderen Textilmateriale im Gebrauche. Eigentümlicher Weise stellt sich bei Verwendung zu Webwaren die erste Art teurer, was sich daraus erklärt, daß Gummifaden nur im gespannten Zustande verarbeitet werden können und demgemäß sich später die blanken Faden mehr einziehen; sie stellen sich zufolge dessen, als teureres Material, gewöhnlich höher. Bei feiner Bandware und einzelnen Spezialsorten müssen glatte Gummiwaren genommen werden. Man kann den Gummifaden beiderseitig mit je einem Textilmaterialfaden umspinnen oder zweifädig nach einer Seite (links); die erstgenannte Art läßt stärkere Faden entstehen, deren Elastizität aber teilweise unterbunden ist. Die Firma **P. F. Reinshagen** in Barmen baut als vorzügliche praktische Spezialität solche **Gummifaden-Umspinnmaschinen** für beide Methoden. Mit der **Figur 4** ist das Bild einer Konstruktion für einfache Umspinnung dargestellt. Der durch Spannung auf den unteren Spulen gehaltene nackte Gummifaden, wird entsprechend gebremst geleitet und durch die ersichtlichen Hohlspindeln zur kontinuierlichen Aufwicklung nach oben geführt. Von den besonderen Spulen wird das Umwickelmaterial zugeleitet. Die Firma **Reinshagen** konstruiert auch eine Type, auf welcher beide Umspinnungsarbeiten vorzunehmen möglich ist.

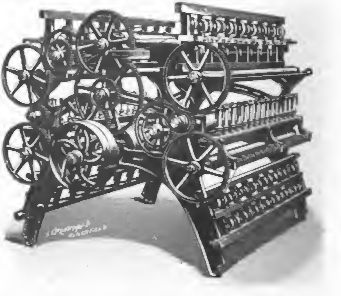


Fig. 4. Gummifäden-Umspinnmaschine. (P. F. Reinshagen-Barmen.)

Stärkere Schnüre, die verschiedenen Arten Kordels etc. werden auf **Klöppelmaschinen** hergestellt. Seit neuerer Zeit hat sich eine Konstruktion der Maschinenfabrik **Guido Horn**, Berlin-Weißensee, als sogen. Schnellflechtmaschine bedeutendes Uebergewicht verschafft. Diese neue Bauart arbeitet einfach, verläßlich, raschest und soll bezüglich Produktion das 5- bis 6-fache gegenüber den normalen Maschinen erreichen. Laut der **Figur 5** (Bild) und **Figur 6** (Vertikaler Schnitt) kann die nachstehende Beschreibung leicht verstanden werden. Das Umflechtmaterial wird auf Kreuz- oder gewöhnlichen Spulen aufgewunden und in zwei Partien aufgesteckt. Die äußere Spulenhälfte ist auf der Unterseite einer drehbaren Scheibe befestigt und befinden sich auf der letzteren auf Trägern die Fadenführerrädchen. Die Letztgenanoten greifen in einen festen Zahnkranz ein und müssen zufolge der Form desselben, mit den Umhüllfäden in Zykloiden um den einzuflechtenden Mittelfaden rotieren. Die andere innere Spulenhälfte liegt in einen Schlitten gelagert, der eine Kreisbewegung vollführt. Die äußeren Spulen gelangen jedoch zeitweise gemäß der Schlitze in der Schlittenbahn, in das Bereich der inneren Spulen hinein, so daß sie in diesem Momente von den kreisbewegten Spulen übersprungen werden und dadurch flechten. Durch Auswechseln des Wechselgetriebes kann die Arbeitsdichte geregelt werden. Geht eine Spule aus, so wird der Faden von einer Feder zurückgehalten und stellt die Maschine sofort selbsttätig ab. Mit vorstehenden sind nur die wesentlichsten Vorzüge herausgegriffen, die aber zur Genüge den hohen praktischen Wert beleuchten. Es sind gutgelungene Versuche schwächere Faden zu umflechten auch anderweitig mit Erfolg durchgeführt worden.

Bei den Webwaren sind die sogenannten **Élastique-Artikel** zu besprechen und richten sich schon die Vorarbeiten darnach, wenn nackte oder umsponnene Gummifaden benützt werden. Die Artikel verfertigt man, da diese schmal sind und anders nur teurer gearbeitet werden könnten, auf Bandstühlen und gehören hierzu Gürtel, Sattelgurte, Bandagen, Hosenträger, Schuhélastiquegewebe usw. Die glatten Gummifaden können von den Gummifaden-Fabriken richtig aufgewunden und arbeitsbereit bezogen werden, man hat dann nur noch die Dichte, Fadenzahl und Länge ergänzend anzugeben. Will man die Kette selbst herrichten, so ist es üblich, die Faden, um gleiche Spannung zu erhalten, von den Spulen stückweise abzuziehen und

[8]) Zusammenstellung nach **Otto Both**, Bandweberei II.

nur auf Spezialbandstuhl-Konstruktionen erzeugt werden: bei den vorgenannten ist überdies auf die verschiedenen Stärken, die Ferse etc. Bedacht zu legen. Die Gummifäden nimmt man dann nur umsponnen.

Die meisten Élastiquewaren sind nach dem Putzen vom Stuhle handelsfertig oder marktüblich. Bessere Qualitäten läßt man durch heiße Zylinder laufen, wodurch sich die Fäden infolge der Hitze zusammenziehen und die Elastizität erhöhen; die ganze Ware bekommt auch ein glattes, schöneres Aeußere. Zieht man zwei Bänder übereinander durch ein unter Druck stehendes Walzenpaar (untere Walze angetrieben), so erhalten diese einen mehr oder minderen Schimmereffekt, (Moiréeffekt). Soll Steife beigebracht werden, so hilft man sich mit Imprägnieren und benützt Klebstoffe, wie Leim, Tragant, Gummiarabicum usw.

Gummierte Waren, Riemen, Schnüre, Dichtungen, Schläuche etc. gehören nicht zu dieser Besprechung, da dort nur Gummiauftragung angewendet wird.

Zum Schlusse wäre noch einiges über die besonderen Prüfungsarbeiten hinzuzufügen. Schon bei den Reinigungs-, Mischungs- und Erzeugungsarbeiten des Weichgummis sind die verschiedenen, ständigen Laborationsversuche vorzunehmen, die sich auf die Musterstücke, die Mischungen, den Vulkanisierproben u. dgl. m. beziehen. Von größtem Werte ist es jedoch, daß man bereits nach diesem Zustande, die Festigkeits- und Elastizitätsgrenze bestimmt. Bis vor 6 Jahren, war dies alles nur auf Grund der chemischen und physikalischen Prüfungsmethoden anzugeben möglich, doch kann man heute auf mechanischem Wege solche Daten finden, die einen wichtigen Gegenwert zur früheren Einseitigkeit bilden. Der Firma Louis Schopper in Leipzig ist das Verdienst zuzuschreiben, die vornehmsten diesbezüglichen Bestrebungen unterstützt und ausgebaut zu haben. Nachdem Kautschuk in Streifen auf den sonstigen Festigkeitsmessern nicht verläßliche Resultate ergab, war man genötigt, andere Wege zu suchen. In der Bauart Schopper-Dalen mit selbstschreibendem Diagrammapparat der Belastungs- und Entlastungskurven sind alle Bedingnisse für verläßliche Abmessungen in Bezug auf Festigkeit und Dehnung bis zur Risse erfüllt. Bei dem umgebauten Apparate wird, da Streifen von Kautschuk wie erwähnt nicht einwandfrei gerissen werden, ein ringförmiger Probekörper benutzt, den man mittelst Presse aus der vulkanisierten Platte herausschneidet. Man kann auch gleich den Probekörper in Ringform vulkanisieren oder zu Versuchszwecken für Mischungsproben, diese auf den mit den Apparat erhältlichen

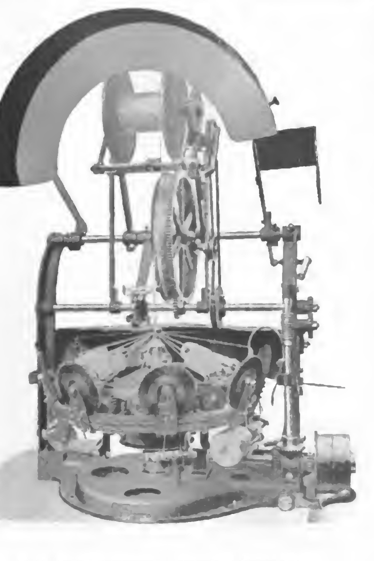


Fig. 5. Schnellflechtmaschine. (Guido Horn, Berlin-Weißensee.)

diese dann nach Art der Strangketten in der Hausweberei auf Kettenscheiben aufzuschweifen. Zu klebrige Faden kann man vorher mit Talkum einpudern. Umsponnene Gummifäden werden zunächst wegen der Spannnug unter Bremsung auf eiserne Scheiben aufgewickelt und von diesen erst auf die gebräuchlichen Kettenscheiben geschert. Das Ganze kann vereinfacht mittelst der bekannten Schweifmühle geschehen, doch ist dann ein Spannrahmen überdies vorzusorgen und jeder Faden eigends zu belasten (Spannrolle).

Zum Weben muß jeder Gummifaden besondere Gewichtsbelastung bekommen, zu welchem Zwecke gerne gerillte Holzrollen Durchmesser etwa 6 cm) mit seitlicher breiter Rille für die Gewichtsbremsung benützt werden. Der ablaufende und belastete Gummifaden wird um eine Rille gezogen (Zahl der Rillen nach der Fadenanzahl des Bandes) und direkt zu der Helfe und den Kamm geleitet. Diese und ähnlich wirkende Einzelfaden-Belastungen sind auch sonst in der Bandweberei anzutreffen. Da die Letztere sehr vielseitig ist und eine übersichtliche Erklärung der Grundprinzipe zu weit führen würde, so sei diesbezüglich auf das Werk von Otto Both „Die Handweberei I. und II. Teil verwiesen. Spezialartikel, zum Beispiel Gummistrümpfe für Krampfadern, können

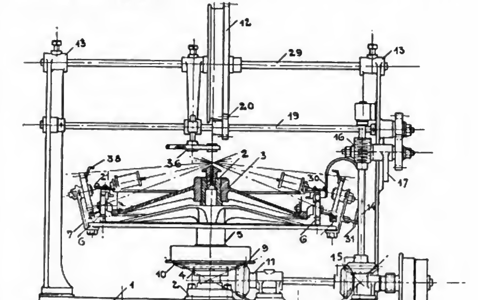


Fig. 6. Schnellflechtmaschine. (Guido Horn, Berlin-Weißensee.)

Behelfen vulkanisieren und die für den Versuch notwendige Normal-Körperform herausschneiden und verwenden.

Der Ringkörper wird über zwei Einspannrollen zwangsläufig geführt und hat einen Ausdehnungsspielraum von 700 mm (innerer Ringkörperumfang 70 mm).

In der beigegebenen Figur 7 ist ein Patentkautschukprüfer mit Registriervorrichtung (Bauart Louis Schopper-Leipzig) vorgezeigt, dessen Betrieb durch Wasserdruck erfolgt. Man ersieht rechts in der Mitte (vor dem Gestelle) den durch hydraulischen Druck betriebenen Kolben, der durch das linksseitige Hauptventil (Anschluß an die Druckwasserleitung weggelassen) mit Stellrädchen betätigt



Fig. 7. Kautschukprüfer mit Registrierapparat. (Louis Schopper, Leipzig.)

wird. Für die präzise Einstellung der Geschwindigkeit des Kolbentiefganges dient das über dem Hauptventil vorgesehene zweite Ventil. Der oben mit Kugellagerung ausgestattete und teilweise ausgeschwungene Gewichtshebel trägt unten das abnehmbare Gewicht und vollführt die ausübende Leistung. Der auf den Gewichtshebel befestigte Zeiger spielt auf der angebrachten Skala (siehe Teilungsbogen links) und läßt die so mit möglichster Genauigkeit angezeigten Werte der Belastung direkt in Kilogrammen ablesen.

Im oberen Teile (rechts vor dem Gestelle) sind die beiden Einspannrollen bemerkbar, um welche der Probekörper einfach herumgelegt wurde. Die obere Einspannrolle führt den Nonius auf der vertikalen Dehnungsskala und ist die letztere indirekt mit der unteren Einspannrolle verbunden; die Ablesung erfolgt in Millimetern. Die Einspannrollen erhalten Kugellagerung, um die Reibung möglichst herabzumindern. Damit weiters alle Teile des Kautschukkörpers zeitweise der Druck- und der Dehnungsbelastung verschiebend ausgesetzt sind, wird während des Versuches, von der Druckkolbenstange aus, durch Verbindung und Rädereingriff in ein Rädchen der unteren Einspannungsrolle, die letztgenannte direkt gedreht, was eine ständige Mitnahme des ringförmigen Probekörpers verursacht und der gestellten Forderung entspricht.

Wurde ein selbstschreibender Diagrammapparat angebaut, so liest man auf den Registrierbogen der Trommel die vorgemerkten Kurven ab; horizontal sind die Kraftlinien und vertikal die Dehnungs-Schaulinien durch den Federstift angezeichnet. Zeigte der Versuch eine größere Dehnung und will man trotzdem die Diagrammlinien nebeneinander aufgezeichnet haben, so muß die Trommel um ungefähr 1 cm nach rechts verschoben werden, wobei man gleichzeitig den Federstift nach unten zieht und sodann nachrücken läßt. Hatte man nur eine kleinere senkrechte Anzeichnung, so können die Schaulinien übereinander dargestellt werden. Zu diesem Behufe wird der Haltstift für den Schlitten, von welch letzten die Aufzeichenfeder Führung erhält, entfernt und längs eines Führungskantes der Schlitten um eine vorgesehene Lochweite weitergerückt; der Haltstift wird nun wieder eingelegt. Für die Feineinstellung bedient man sich einer eigenen Einstellschraube. Während des Arbeitens sind die Klinken durch ein sogenanntes Auslereexzenter außer Eingriff zu setzen. Damit man bei Beginn keine Neueinstellung der Teile notwendig hat, wird durch einen zweiten Mitnehmer, von den schon mehrfach angeführten Schlitten aus, die Nullstellung angenommen.

Zur Auslösung des Dehnungsmessers selbst wäre zu erwähnen, daß von der Kolbenstange aus ein Mitnehmer verbunden wirkt und den Schlitten bei einer Nase mitnimmt, wenn ein Drücker eingehakt ist. Reißt der Probekörper, so wird zufolge des Eigengewichtes der unteren Einspannungsrolle der vorgenannte Mitnehmer ausgeschaltet, hiemit Abbruch der Bewegung erzielt.

Als Antrieb zieht man den erschütterungsfreien Wassertrieb vor, der bei einem Kraftanspruch von 100 kg einen Druck von 3 Atm. verlangt, welcher den meisten Wasserleitungen innewohnt. Ebenso kann Transmission oder Elektromotor verwendet werden.

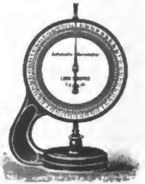


Fig. 8. Dickenmesser Automatik (Louis Schopper, Leipzig.)

Andere Bestimmungen wie bleibende Dehnung, elastische Nachwirkung, Veraschung etc. werden gleichfalls ausgeführt. Hervorgehoben soll noch der Dickenmesser werden, welcher die Stärke abzulesen gestattet. Bei einer gebräuchlichen Ausführung zum Beispiel klemmt man leicht den zu messenden Gegenstand (Faden) zwischen zwei Scheiben, von welchen die eine durch eine Gefühlsschraube zu verstellen geht. Die letztere hat einen abstehenden Rand, durch dessen Drehung die innere Scheibe, bis zur innigen Berührung des zu messenden Körpers, angerückt werden kann. Ein Nonius läßt die Stärke bis zu $^1/_{10}$ oder bei feineren Ausführungen bis zu $^1/_{100}$ mm ablesen. Als Ergänzung sei unter der Figur 8 ein Dickenmesser „Automatik" dargestellt, der gleichfalls von der Spezialfabrik für Feininstrumente Louis Schopper-Leipzig, die auch die anderen besonderen Apparate verfertigt, gebaut wurde. Die notwendigen Behelfe zur Auszählung der Dichte bei Waren, sind mit den sonst hiefür gewöhnlichen gleichartig.

Referate.

Die Fabrikation von Gummibändern und Fadenringen. (Gummizeitg. 27, S. 1527—1528, 1913.) Ki.

Die Fabrikation von Auto-Decken und Protekteuren. (Gummizeitg. 27, S. 1569 u. f., 1913.) Ki.

A. Weber: Extraktion von Kautschuk nach System „La Valour". (Gummizeitg. 27, S. 1573, 1913.)

Die Pflanzung der Hevea gelingt nicht überall und es gibt viele Regionen, wo man wohl oder übel Lianen pflanzen muß. Diese liefern aber mit ihren langen dünnen Stielen meist nur geringe Mengen von Latex und man kann die Menge nur dadurch erhöhen, daß man das Verfahren der Eingeborenen nachahmt, die die Zweige zu Bündeln vereinigen und aus diesen den Latex in Gefäße laufen lassen. In allen Fällen aber, wo die Pflanze am Erdboden abgeschnitten wurde und der Strauch neue Triebe nach kurzer Zeit ansetzt, ist es das Ziel der Kautschukgewinner, allen Kautschuk, den die Zweige und Rindeteile enthalten, zu gewinnen, was bisher nie auch nur annähernd gelang und was nur gelingen kann, wenn man die Rinde vollständig zermalmt und beseitigt. Diesen Zwecken dient das Kautschukextraktionsverfahren nach System „la Valour". Die dazu nötige Maschinerie besteht aus einer eisernen Trommel, deren Wände perforiert sind. In dieser Trommel liegen frei 15 Stahlstäbe resp. -rollen von 17—19 kg, die die gleiche Länge haben wie der Innenraum der Trommel, und die also beim Rotieren des Zylinders den Inhalt mörsern. Die Maschine ist an die Wasserleitung angeschlossen und das durchgehende Wasser passiert beim Abflusse Siebe, jedoch kann auch ohne Verwendung von Wasser gearbeitet werden. Jede Maschine

erfordert 3—3½ P.-S. Die Maschine macht 45 Touren in der Minute und nimmt jedesmal ca. 32 kg Material auf, das in einer Stunde behandelt wird. Die Rinden- und Holzteile werden in Pulverform übergeführt und verlassen als Staub oder mit dem Wasser die Maschine, während der Kautschuk als krümliche Masse von schwammähnlicher Struktur zurückbleibt und auf der Walze zu Fellen oder in der Presse zu Platten vereinigt werden kann. Die Maschinen sind sehr einfach in ihrer Konstruktion, und so gebaut, daß sie leicht abmontiert werden und ihre Teile je durch einen Mann transportiert werden können, was für Anlagen in den Kolonien wichtig ist, da dort die Anlage ab und zu ihren Sitz wechseln muß. Ki.

Mechanische Zapfung von Gummi-Bäumen. (Gummiztg. **27**, 1611—1612, 1913.) Es wird ein Verfahren von M. v. Hassel beschrieben, das es gestattet, Kautschukbäume mit elektrischem Antriebe zu zapfen und so den Milchsaft zu gewinnen. Ki.

W. Spence: Ueber die Löslichkeit von Schwefel in Kautschuk. (Gummizeitg. **27**, S. 1646, 1913.)

H. Loewen (Gummizeitg. **27**, S. 1301, 1913) hatte in einer Veröffentlichung darauf hingewiesen, daß W. Spence die von ihm vorgenommenen Versuche über die Extraktion des freien Schwefels aus vulkanisiertem Kautschuk durch Azeton nicht richtig interpretiert habe (Kolloidzeitschr. **8**, S. 304, 1911). Diesen Einwänden tritt der Verf. scharf entgegen. Im Anschluß daran geht H. Loewen nochmals auf die von ihm an der Spenceschen Veröffentlichung geübten Kritik näher ein. Ki.

W. Schuck: Die Vulkanisation getauchter Waren. (Gummizeitg. **27**, S. 1762, 1913.)

Fast in allen Fabriken wird als Lösungsmittel für das Vulkanisiermittel (das Schwefelchlorür) Schwefelkohlenstoff verwendet, weil er am raschesten das Vulkanisiermittel durch die Gummischicht durchdringen läßt. Schwefelkohlenstoff hat aber in gesundheitlicher Beziehung besonders schädliche Folgen. Verf. unternahm daher Versuche dieses Lösungsmittel durch Benzin zu ersetzen. Es zeigte sich, daß sich dieser Tausch im Lösungsmittel vollkommen vornehmen läßt und daß die Waren gut durchvulkanisieren und beim Lagern ebenso haltbar sind als solche mit Schwefelkohlenstoff hergestellten. Ob sich dieses Verfahren auch für Patentgummiwaren eignet, ist noch nicht erprobt worden. Ki.

E. Potts: Einige Probleme der Kautschuk-Industrie. (Gummizeitg. **27**, S. 1792—1794, 1913.)

Der Verf. verbreitet sich in diesem vor der Abteilung Liverpool der Society of Chemical Industrie. London gehaltenen Vortrage über die Fragen des Zustandes des Kautschuks im Latex, des Unterschieds von Kultur- und Wildkautschuks, der Konstitution des Kautschuks, über das Problem des synthetischen Kautschuks, der Vulkanisation sowie über die Frage der Aufarbeitung von Altkautschuk. Ki.

Imitierte Hartgummiwaren. (Gummizeitg. **27**, S. 1803—1804, 1913.)

Für manche Artikel, wie z. B. Röhren, Bürstenrücken, chirurgische Artikel etc. läßt sich zur Verbilligung an Stelle des Hartgummis eine geeignete Komposition verwenden. Eine derartige schwarze Komposition ist die folgende: 40 g gutes, dunkles Dammarharz, 100 g Pech, 12 g gutes Wachs, 25 g Nigrosin und als Füllstoff 30 g gemahlenen, gerösteten Kork und 40 g gebrannte Erde. Diese Bestandteile werden gut gemischt und gut zerkleinert und dann werden sie in einem geeigneten Gefäß unter Rühren langsam geschmolzen, damit sich die einzelnen Substanzen bei etwa 120° vollkommen breiig auflösen, um sich gleichmäßig zu verbinden. Die geschmolzene Masse wird dann in Formen gebracht und nochmals auf 60—70° erhitzt. Verwendet man Eisenformen, so sind die Innenflächen gleichmäßig mit Graphitpulver zu bedecken, damit sich die Masse nicht an den Wandungen festsetzt.

Will man weiße oder gefärbte Waren von solcher Masse erzielen, so nimmt man folgende Kombination: Man mischt 50 g weißen gemahlenen Schellack, 110 g fein zerstückeltes Pech, 15 g gereinigtes Ceresin, 30 g Lithopone und als Füllstoffe 40 g reine Magnesia und 40 g kalzinierte Magnesia. Diese Mischung wird langsam bis auf 115—125° erwärmt und dabei gut gerührt. Die geschmolzene Masse wird dann in Formen gebracht und dann nochmals bis zu 75° erhitzt. Da jetzt die braune Farbe, namentlich aber transparente braune Farbe für Nutz- und Luxusartikel modern ist, so erzielt dies folgende Kombination: 60 g Schwerspat, 60 g zerkleinertes Pech, 10 g Wachs, 20 g Harz und 30—40 g harten, dunklen Faktis. Die Mischung wird gut zerkleinert, unter Rühren bis auf 100° erhitzt, in Formen gebracht und in diesen auf 55° erhitzt. Ki.

I. Jacoby: Neuer Extraktionsapparat. (Gummizeitg. **27**, S. 1870, 1913.)

Der Apparat, der zu Extraktionen während der Kautschukanalyse verwendet werden kann, stellt eine Vereinfachung des Zuntzapparates dar. Ki.

F. E. Barrows: Eine Studie über Struktur und Molekulargewicht des Kautschuks. (Gummizeitg. **27**, S. 1870—1872, 1913.)

Rein theoretische Erwägungen dieser Fragen im Anschluß an die vom Verf. früher (Gummizeitg. **25**, S. 1643 u. f.) aufgestellten Theorien. Ki.

F. Jacobsohn: Zur Bestimmung der Füllstoffe in Kautschukmischungen nach den Normalien des V. d. E. (Gummizeitg. **27**, S. 1906—1907, 1913.)

Das Prinzip der Füllstoffbestimmung nach diesen Normalien beruht darauf, daß eine abgewogene Kautschukmenge durch längeres Erwärmen mit organischen Lösungsmitteln (wie Petroleum, Kampferöl, Paraffinöl etc.) gelöst wird, und die Lösung dann vom ungelösten Rückstand durch Filtration oder Zentrifugieren getrennt wird. Die Erfahrungen des Verf. zeigen, daß mit Paraffinöl D. A. B. 5 sehr häufig zu hohe Füllstoffwerte und demgemäß zu niedrige Kautschukwerte gefunden werden. Infolge des hohen Siedepunktes des Paraffinöls tritt leicht Verkohlung der Kautschuksubstanz ein, welche, da sie in dieser Form unlöslich ist, als Füllstoff mitgewogen wird. Bei Versuchen mit Kampferöl trat die entgegengesetzte Erscheinung ein; es wurden zu wenig Füllstoffe und somit zu viel Kautschuk gefunden, so daß anzunehmen ist, daß auch anorganische Füllstoffe in Lösung gegangen sind. Diese Annahme konnte der Verf. durch geeignete Versuche beweisen. Ki.

Ph. Schidrowitz und H. A. Goldsbrough: Bestimmung des Viskositätsgrades von Kautschuklösungen. (India Rubber Journal **45**, S. 886—887, 1913.)

Die Verfasser unterziehen die von J. Fol (India Rubber Journal **45**, S. 578, 1913) gemachten Vorschläge für Viskositätsbestimmungen an Kautschuklösungen einer kritischen Betrachtung. Ki.

G. Bernstein: Photochemische Wirkungen von Strahlen auf Kautschuk. (Le Caoutchouc et la Guttapercha **10**, S. 7419—7421, 1913.)

Bei Belichtungsversuchen mit vulkanisiertem Kautschuk konnte der Verf. eine Vermehrung des gebundenen Schwefels, also eine Nachvulkanisation feststellen. Daraufhin untersuchte er die Wirkung ultravioletter Strahlen auf eine nichtvulkanisierte Mischung von Kautschuk und Schwefel und stellte fest, daß diese Strahlen vulkanisierend wirken. Ki.

N. Chercheffsky: Die Analyse des Amylacetats und des Kollodiums. (Le Caoutchouc et la Guttapercha **10**, S. 7375—7387, 1913.) Ki.

G. Bouwitt: Die Fabrikation photographischer Films. (Die Zelluloid-Industrie, Beilage der Gummizeitg. **8**, S. 155—156 u. f., 1913.) Ki.

A. Jaeckel: Die Verarbeitung des Zelluloids; Die Knopffabrikation. (Die Zelluloidindustrie, Beilage der Gummizeitg. **8**, S. 177 u. f., 1913.) Ki.

Heim, Kautschukgewinnung ohne Säurezusatz. (Trogenpflanzen). Das Zapfverfahren war folgendes: Bis gegen 10 Uhr morgens wurde eine Reihe von stärkeren Bäumen mittels halben Grätenschnittes unter täglicher Hinwegnahme eines schmalen Rindenstreifens gezapft; die Milch wurde in Gläsern aufgefangen, in welche zwecks Vermeidung raschen Gerinnens etwas Wasser geschüttet war. Die Gläser wurden sodann ihres Inhalts in einem irdenen Teller entleert, eine direkte Berührung bereits koagulierter Stücke vermieden, der Teller mit einem Blech bedeckt und an einem dunkeln, dem Luftzuge ausgesetzten Orte aufbewahrt; eine Verdickung der Milch war mitunter bereits am Abend wahrnehmbar. Die Milch blieb über Nacht stehen, wurde in ihrer verdickten Form mittels Pinsette aus dem Teller gehoben und auf ein schräg gestelltes Brett gebracht zwecks Ablaufenlassens des Wassers. Sodann wurde die kuchenförmige Masse zwischen zwei gehobelte Bretter gelegt, unter der Kopierpresse bei scharfem Anziehen gepreßt und so lange dort behalten, bis kein Wasser mehr ablief. Der so gewonnene schneeweiße Kuchen wurde dann in einen dem Luftzug ausgesetzten sonnenfreien Backsteinraum gebracht, in welchem auf schwebenden Holzstellagen alte, ihres Rohrgeflechtes beraubte Kakao-Trockenhorden, nur mit weitmaschigem Drahtgeflecht versehen, lagerten. Unter täglichem Wenden waren die Kuchen nach etwa 14 Tagen trocken. — Der erhaltene Kautschuk ist von hervorragender Qualität; Waschverlust 3 pCt. Viskosität (Zeit, in welcher 100 ccm einer 3prozentigen Lösung des Kautschuks aus dem Viskosimeter Frank-Marckwald, Modell Nr. 2, mit 6 mm Ausflußöffnung ausfließen): 97⅘ Sekunden. Die gewaschenen Felle zeigten einen Harzgehalt von 3,1 pCt., einen Aschengehalt von 0,35 pCt. — Stickstoffgehalt des Kautschuks 0,351 pCt., was einem Eiweißgehalt von 2,194 pCt. entspricht.

Das gewaschene Fell wurde zur weiteren Prüfung mit 10 pCt. Schwefel gemischt, auf dem Kalander ausgezogen und zu einer 5 mm starken Platte bei 4 Atm. Dampfdruck vulkanisiert; die Vulkanisation wurde zunächst 2 Stunden geführt, doch zeigte es sich, daß der Kautschuk nach dieser Zeit, die für die Vulkanisation von Hevea-Kautschuken normal ist, bereits in erheblichem Maße übervulkanisiert war. Es wurde daher eine neue Platte nur ½ Stunde vulkanisiert; die Platte war auffallenderweise nach dieser Zeit bereits ausvulkanisiert; die Untersuchung ergab, daß bei einem Gesamtgehalt von 10,32 pCt. Schwefel bereits 5,6 pCt. Schwefel an Kautschuk gebunden waren. Der Kautschuk vulkanisiert somit besonders schnell und gut. Im vulkanisierten Kautschuk betrug der Harzgehalt nur noch 3 pCt. — Die vulkanisierte Platte wurde weiter im Schopper-Dalen-Apparat auf Elastizität und Zugfestigkeit geprüft; der aus ihr ausgestanzte Normalring von 20 mm Querschnitt reißt bei der Prüfung bei einer Belastung mit 39,7 kg und einer Dehnung von 804 pCt. — Die „Kautschuk-Zentrale" bemerkt dazu, daß dadurch ihre früher ausgesprochene Ansicht bestätigt wird, wonach diejenigen Kautschuke qualitativ die besten sein müssen, die vollkommen und ohne Zersetzung der Eiweißsubstanz mit dieser zusammen zur Ausscheidung kommen. (Demnach müßte bei dem synthetischen Kautschuk vor dem Vulkanisieren zweckmäßig etwas Eiweiß zugesetzt werden, D. Ref.). -s.

Beiträge zur Kenntnis der Kapokfaser. Von Prof. Dr. Carl

G. Schwalbe und Dipl.-Ing. R. Troeltzsch. (Dezemberheft des Tropenpflanzer). Die Verfasser untersuchen in erster Linie die Eigenschaften einer ostafrikanischen Kapokfaser im Verhältnis zur japanischen und geben auf Grund der Untersuchung Hinweise für die praktische Verwendbarkeit des Kapok, der — abgesehen von seiner bereits ausgedehnten Verwendung als Füllmaterial — auch für die Papierfabrikation zur Herstellung von Dachpappen in Frage kommen dürfte.

Dr. Arthur Klein, Budapest, Ueber Holzzellulose. Chem. Ztg. 1914 S. 1195.

Dr. G. Foth, Die Gewinnung von Spiritus aus Holz. Chem. Ztg. 1913 S. 1221 und 1297.

H. Ost, Zur Verzuckerung der Zellulose. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1913 S. 2995.

Willstätter und Zechmeister haben in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1913 S. 2401 die Verzuckerung der Zellulose mit hochkonzentrierter Salzsäure beschrieben und behaupten, daß Ost und Wilkening (Chem. Ztg. 1910 S. 461) bei der Verzuckerung mit Schwefelsäure nur 56 bis 83 pCt. der berechneten Ausbeute erhalten hätten. Gegen diese Behauptung wendet sich Verfasser. Er ist der Ansicht, daß er eine Verzuckerung der Zellulose zu Dextrose mit Schwefelsäure von 90—95 pCt. der Theorie erreicht hat. Die Salzsäure-Verzuckerung verläuft in zellulosereicheren Lösungen viel unvollkommener als in verdünnten Lösungen. Erstere Lösung wird nach 24 Stunden schon braun und trüb und nach 48 Stunden ganz dunkel. Dextrose verträgt die Behandlung mit kräftigen Agenzien nicht. Mit Salzsäure ist es ebenso wie mit Schwefelsäure nötig, die Hydrolyse der Zellulose in zwei Abschnitte zu zerlegen, die Zellulose mit starken Säuren zu Dextrinen zu lösen und diese dann mit verdünnten zu verzuckern. Mit der Holzverzuckerung durch Salzsäure hat sich schon das D. R.-P. 11836 vom Jahre 1880 beschäftigt. Piest.

Ljubowski: Das Kabelwachs (Seifensiederztg.) Die Zusammensetzung eines la schwarzen Kabelwechses ist:

40 Teile abgedampfter Ozokerit 68/70° C.
20 Teile ausgelaugte Ceresinrückstände (Pitch).
20 Teile Japanwachs oder Stearin,
20 Teile Harzpech (Kolophoniumdestillationsrückstand).

Zusammensetzungen einiger anderer schwarzen Kabel-Wachse:

	I	II	III	IV	V	VI
Abgedampfter Ozokerit 70/72° C.	25	52	—	—	—	—
" " 58/60° C.	—	—	25	20	20	15
Abgedampfte Paraffinschuppen 54/56° C.	—	—	—	—	60	30
Säurefreie Ceresinrückstände	75	60	55	40	—	—
Harzpech	—	15	20	40	10	25
Stearinpech, mittelhart	—	—	—	—	10	5
Petroleumgoudron	—	—	—	—	—	25

Naturgelbe und weiße Kabelwachse:

	I	II	III	IV
Naturgelber Ozokerit 68/70° C.	25	—	—	—
Abgedampfte Paraffinschuppen 54/56° C.	70	80	60	75
Japanwachs	—	20	10	—
Raff. Montanwachs	—	—	—	2
Abgedampftes Harz	5	—	18	23
Karnaubawachs, fettgrau	—	2	2	—

Ozokerit, Paraffinschuppen und Harz müssen zuvor (zur Entfernung der flüchtigen Bestandteile) bei 180—200° ausgekocht werden. -s.

Bücher-Besprechungen.

Auskunftsbuch über Morgenländische Teppiche von **H. Ropers.** Mit 55 ganzseitigen, zum Teil mehrfarbigen Abbildungen. — Verlag von Boysen und Maasch in Hamburg 1913. — Preis Mk 5.80.

Das sehr gut ausgestattete Buch, zu dem Prof. Dr. Neumann eine Einleitung geschrieben hat, behandelt die Teppiche des Orients: Kalims, Sumak-Teppiche, geknüpfte Teppiche, Kleinasiatische Teppiche, Kaukasische Teppiche, Persische Teppiche, Turkmenen-Teppiche, Samarkand-Teppiche, bringt dann allgemeine Angaben, sowie auch ein Kapitel über Behandlung morgenländischer Teppiche. — Der Verfasser ist durch lange Tätigkeit in einem der größten Importhäuser Deutschlands mit sämtlichen, jetzt noch gangbaren Teppicharten und mit allen Schwierigkeiten des Teppichhandels bekannt; er hat es verstanden, die wichtigsten Teppichmarken nach ihrer Herkunft, ihren charakteristischen Merkmalen in Farbe und Zeichnung, ihren textilen Eigenschaften, ihrem Gebrauchswerte und ihrer eigenartigen Schönheit zu kennzeichnen und dabei den Stoff so zu beschränken, daß alles zur Orientierung überflüssige Detail vermieden wurde.

Spezialkatalog der Firma **Dr. F. Wilhelmi**, Fabrik chemischer Produkte in Taucha (Bez. Leipzig.)

Der Katalog gibt eine Uebersicht über die von der Firma hergestellten Trockenstoffe, Hartharze und Hilfspräparate für die Lack-, Firnis- und Farbenfabrikation mit besonderer Berücksichtigung der Linoleum-, Wachs- und Ledertuch-Industrie, sowie eine Anleitung für die jeweiligen Verwendungszwecke.

Dr. Karl Stirm, Chemische Technologie der Gespinstfasern. Mit 54 Abbildungen. Gebr. Bornträger, Berlin W. 1913. Mk. 12.—.

Die Summe des Wissenswerten und Wissensnötigen auf allen Gebieten der Wissenschaft und Technik nimmt stetig zu, sie schwellt vor allem die zahlreichen Fachzeitschriften zu immer größerem Umfang an und ist auch auf die Gestaltung der Buchliteratur von hervorragendem Einfluß. Die Idealwerke früherer Zeiten, die ein umfangreiches Gebiet von A bis Z mit höchster Gründlichkeit darstellen, werden immer seltener geschrieben, denn die Masse des Stoffes erdrückt die Uebersichtlichkeit sowohl für Verfasser wie Leser, aber dafür erscheint eine zahlreiche, bis in die kleinsten Winkel hineinleuchtende Spezialliteratur, die bestimmte Teile des großen Gebietes restlos erschöpfend abhandelt. Zwischen diesen beiden Arten von Fachwerken stehen jene, die eine umfassende Uebersicht über das ganze Bereich eines Faches geben, sich ihres mäßigen Umfanges wegen nicht auf die nähere Erläuterung von Einzelheiten einlassen können, aber durch reichhaltige Nachweise der betreffenden Zeitschrift- und Buchliteratur die Wege zum Spezialstudium weisen. Solche Werke sind vor allem dem Lernenden unentbehrlich, der erst in das Gebiet eindringen will, dann dem Praktiker, der ein verläßliches, handliches und doch nicht zu wenig bringendes Nachschlagebuch braucht, und nicht zuletzt den in verwandten oder unmittelbar angrenzenden Fächern Tätigen und den Lehrern. Ein Buch dieser Art ist das vorliegende, das seiner Aufgabe in vorzüglicher Weise gerecht wird.

Der Verfasser beginnt mit der ausführlichen Besprechung der chemischen Technologie pflanzlicher, tierischer und künstlicher Spinnfasern, die er durch botanische und besonders durch geschichtliche und statistische Angaben lebendig zu gestalten weiß. Auch analytische Prüfungsvorschriften sind, meist ziemlich ausführlich, beigefügt und Verfahren sowie Apparate für die chemische Reinigung des Wassers angegeben. Vorzüglich aufgenommene und wiedergegebene Mikrophotographien zeigen die wichtigsten Fasern in charakteristischen Bildern. Dabei ist der mechanischen Technologie stets Rechnung getragen; mehreren diesbezüglichen Angaben, wie jenen über Waschen, Bleichen, Mercerisieren usw. sind Abbildungen von den hierzu nötigen Maschinen beigefügt und die Spinnverfahren kurz erläutert. Literaturnachweise, die sich auf Fachzeitschriften, Bücher, in- und ausländische Patentschriften beziehen, finden sich reichlich fast auf jeder Seite, letztere noch besonders zusammengestellt am Ende des Buches. Diesem 260 Seiten einnehmenden Teil des Werkes schließt sich auf 118 Seiten eine Abhandlung über Färben und Drucken der Spinnfasern an, die in Anbetracht des enormen Umfangs dieses Gebietes naturgemäß nur einen allgemeinen Ueberblick geben kann. Doch ist auch hier alles Wesentliche behandelt, die Literatur für eingehendes Studium namhaft gemacht und das Mechanisch-technologische gebührend berücksichtigt.

Die im Vorworte angesprochene Absicht des Verfassers, ein für Studierende an Hochschulen und Praktiker geeignetes Lehr- und Nachschlagebuch zu schreiben, ist durchaus gelungen; das Werk ist in jeder Beziehung empfehlenswert. Die Ausstattung entspricht den heutigen hochgestellten Anforderungen. Steinitzer.

Das Zelluloid. Beschreibung seiner Herstellung, Verarbeitung und seiner Ersatzstoffe. Von **Dr. C. Piest,** Oberingenieur **E. Stich** und **Dr. W. Vieweg.** — Mit 78 Text-Abbildungen. — Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. — Preis Mk. 8.60. —

Die Literatur über Zelluloidfabrikation war bis vor Kurzem recht dürftig; die von Dr. Bowitt bearbeitete deutsche Ausgabe des Werkes von Masselon, Roberts und Cillard (vgl. diese Zeitschrift 1912, S. 314) wurde daher dankbar aufgenommen. Nun liegt eine neue Monographie vor, dem Verfasser als Mitarbeiter der „Kunststoffe" unsern Lesern bekannt sind. Dr. Piest, jetzt Betriebsdirektor der Pulverfabrik Spandau, hat den ersten Teil, Herstellung der Kollodiumwolle, verfaßt. Bekanntlich spielt bei der Fabrikation des Rohzelluloids die einwandfreie Beschaffenheit der Nitrozellulose, des Hauptgrundstoffes, eine höchst wichtige Rolle. Die Mitarbeit eines so erfahrenen Nitrierchemikes, wie es Dr. Piest ist, gereicht also dem Buche zu großem Vorteile. Der erste Teil gliedert sich in folgende Abschnitte: Zusammensetzung und Eigenschaften der Kollodiumwolle, Rohstoffe (Baumwolle, Mischsäure), Einfluß der Mischsäure auf die Kollodiumwolle, Aufbereitung der Mischsäure, Nitrieren der Baumwolle, Waschen der Kollodiumwolle, Abwässer, Entfernen des Wassers aus der Kollodiumwolle, Lagerbeständigkeit, chemische Untersuchung der Kollodiumwolle, Untersuchung des Zelluloids). — Im zweiten, von Oberingenieur Stich bearbeiteten Teile wird die Herstellung des Rohzelluloids (aus Nitrozellulose, Kampfer und Alkohol) behandelt, haupsächlich auf Grund von Erfahrungen, welche der Verfasser in seiner mehrjährigen praktischen Tätigkeit auf diesem Gebiete gesammelt und zum Teil bereits in Einzelartikeln in den „Kunststoffen" veröffentlicht hat. Angehenden Betriebsleitern soll damit ein kurzes Handbuch für die erste Anleitung und Einführung in das Sondergebiet gegeben werden. Im zweiten Teil finden wir folgende Kapitel: Rohmaterialien und Lagerung derselben, Kneten des Stoffes Reinigen des Knetgutes, Walzen des Stoffes, Färben des Rohzelluloids, Rohrpressen, Trocknen des Zelluloids, Sortieren und Revision der Zelluloidgegenstände, Mustern und Polieren, Lagerräume. Wichtig ist der — unsern Lesern bereits bekannte — Abschnitt über Organisation und Statistik in Zelluloidbe-

trieben. Daran schließt sich ein Kapitel über die gewerbepolizeilichen Grundsätze zur Ueberwachung von Zelluloidwarenfabriken und Zelluloidlagern.

In einem dritten Teile (Verarbeitung des Rohzelluloids) gibt Oberingenieur Stich kurze Angaben über Festigkeitseigenschaften des Zelluloids, sowie dessen Verarbeitung auf kaltem und auf warmem Wege. Dieser Teil ist auf wenige Seiten zusammengedrängt.

Einige Angaben über Zelluloid mit schwer verbrennlich machenden Zusätzen folgen im vierten Teile, während die Kampferersatzmittel im fünften Teile abgehandelt werden.

Während für das gewöhnliche Rohzelluloid die Nitrozellulose als Basis dient, werden neuerdings Zelluloidersatzstoffe aus anderen Zellulose-Estern hergestellt, von welch letzteren besonders Azetylzellulose in Betracht kommt. Ueber Herstellung und Verwendung der letzteren gibt Dr. W. Vieweg einen gedrängten Ueberblick, während Dr. Piest über Formylzellulose und Viskose berichtet. — Auch über Bakelit, Rasinit und Galalith finden sich am Schluße des Buches kurze Kapitel.

Wir können die vorliegende, etwa 200 Seiten umfassende Monographie unsern Lesern bestens empfehlen. -s

Postrecht. Die wichtigsten Bestimmungen aus Postgesetz und Postordnung. Zusammengestellt und erläutert von den Aeltesten der Kaufmannschaft von Berlin. Preis 30 Pfg.

Es gibt wohl heute niemand, der nicht täglich mit der Post zu tun hätte. Die postrechtlichen Fragen aber, die sich an den Verkehr mit der Post knüpfen, sind nur wenigen bekannt. Aus diesen Erwägungen heraus haben die Aeltesten der Kaufmannschaft von Berlin ein Postbuch herausgegeben, das die wichtigsten Bestimmungen aus dem Postgesetz und der Postordnung enthält. Der erste Abschnitt enthält zunächst ein Kapitel über verbotene und erlaubte Portoersparnisse, insbesondere über die Frage, wie weit man sich bei der Beförderung von Massensendungen privater Unternehmungen oder sonstiger Verbilligungen bedienen kann. Ein zweites Kapitel spricht über die Aushändigung der Postsendungen und gibt Hinweise, wie man dafür zu sorgen hat, daß die Post die Briefe genau so bestellt wie es der Absender wünscht. — Endlich enthält das Werk noch einen Abschnitt über die Schadenersatzansprüche an die Post, über die im Publikum vielfach Unklarheit herrscht. Es wird darin insbesondere darauf hingewiesen, welche Maßregeln der Absender oder Empfänger im Falle von Beschädigungen oder des Verlustes von Sendungen zu ergreifen hat, damit er nicht seine Rechte verliert. Daß man diese Vorschriften kennt, ohne erst nachschlagen zu müssen, ist deshalb so wichtig, weil die zur Vermeidung von Schaden erforderlichen Erklärungen meist sofort bei der Aushändigung der Sendung abgegeben werden müssen. Die Schrift ist im Verkehrsbüro der Korporation der Kaufmannschaft von Berlin, neue Friedrichstraße 51, I erhältlich.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R. P. Nr. 256922 vom 3. VIII. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. und Elberfeld. Verfahren zur Herstellung alkoholischer Lösungen von Azetylzellulosen. Die Azetylzellulosen werden in Gegenwart von Chlorzink oder Rhodansalzen mit oder ohne Zusatz anderer geeigneter Substanzen (Benzol, Tetrachlorkohlenstoff) in Alkoholen gelöst. K.

D. R. P. Nr. 258853 vom 20. IX. 1912. Karl Louis Felix Friedemann in Löfed, Forshaga, Schweden. Verfahren zur Ueberführung der Oxydationsprodukte des Leinöls in lösliche Form. Die Oxydationsprodukte (Linoxyn $C_{32}H_{54}O_{11}$ und Linoxynsäure $C_{16}H_{26}O_{6}$) werden mit einer konzentrierten, bei mäßiger oder niedriger Temperatur siedenden Fettsäure, z. B. Essigsäure behandelt und sodann wird die Säure ganz oder teilweise verdampft. K.

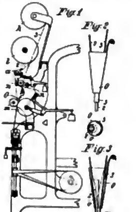
Französisches Patent Nr. 449607. E. J. Du Pont de Nemours Powder Company. Verfahren zur Herstellung von Kohlehydratlösungen. Pyroxylin oder dgl. werden in einem Aldehydalkohol wie Azetaldol gelöst. Die Lösungen dienen zur Herstellung von Lacken. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

D. R.-P. Nr. 266468 vom 9. V. 1912. — August Matthes in Erfurt. — Binde- und Klebmittel für Lederteile bei der Herstellung von Schuhwerk aller Art. — Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Kleb- und Bindemittel für Lederschuhwerk, das durch Lösen von Kolophonium in Salmiakgeist und Benzin hergestellt wird und dazu dienen soll, bei der Herstellung von Schuhwerk die Lederteile oder Leder- und Stoffteile zusammenzukleben. Bisher verwandete man in der Schuhfabrikation zu derartigen Zwecken den sogenannten Zement, eine lediglich durch Benzin hergestellte Gummilösung. Dieser Zement verbindet infolge seines Gummigehaltes die miteinander durch Nähen zu verbindenden Teile. Doch ist dieser Zement mit wesentlichen Uebelständen behaftet. Zunächst ist er infolge seines Benzingehaltes überaus feuergefährlich; dann bedingt der Zement infolge seiner Gummilösung, daß das Leder in trockenem Zustande verarbeitet wird. Auch lassen sich mit Zement zusammengekittete Lederteile nach dem Voneinandertrennen nicht wieder von neuem aufeinanderkleben, vielmehr muß die frühere Zementschicht erst entfernt und dann eine neue Schicht aufgetragen werden, was bei der Schuhfabrikation außerordentlich lästig ist. Die Feuergefährlichkeit des Zements schreibt vor, daß das Zusammenkitten der Lederschuhteile in von den eigentlichen Arbeitsräumen (Steppräumen) abgesonderten feuersicheren Räumen vorgenommen wird, wodurch die Fabrikation infolge Trennung der einzelnen Arbeitsphasen mitunter recht erschwert wird. Diese Uebelstände sind durch das vorliegende Kleb- und Bindemittel behoben. Da dasselbe aus einer Harzammoniakseife besteht, ist es fast feuerungefährlich, und das Zusammenkleben kann infolgedessen in den Steppräumen oder von diesen nicht abgeschiedenen Räumen ohne Störung der Schuhfabrikation vorgenommen werden. Das Binde- und Klebmittel ist bei trockenem wie bei feuchtem Leder gleich gut anwendbar. Es gestattet infolge seiner hohen Klebrigkeit ein öfteres Auseinanderreißen und Wiederzusammenpappen der damit bestrichenen Schuhwerkteile, ohne daß ein Neuauftragen des Binde- und Klebmittels erforderlich ist, so daß dieses Binde- und Klebmittel äußerst wirtschaftlich ist. Da es aus Kolophonium besteht, ist es auch sehr billig im Vergleich zu den Gummilösungen. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

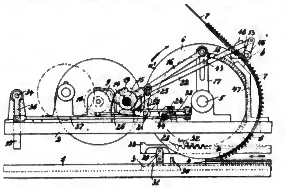
Französisches Patent 458897. Reinhold Steinbrecher. Verfahren zur Herstellung eines Fadens aus Papier und Gespinstfasern. Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung eines Fadens aus Papier und Gespinstfasern besteht darin, daß man zuerst mit dem Papier einen neuen Stoff herstellt, indem man auf eine oder zwei Seiten des Papierstreifens Gespinstfasern aufklebt. Der Stoff wird dann, um ihn für die Herstellung von Fäden geeignet zu machen, in mehr oder weniger schmale Streifen geschnitten je nach der Zahl der gewünschten Fäden, dann wird er versponnen. Die so hergestellten Papierfäden haben wenig Festigkeit, denn der Gespinststoff ist nicht selbst gesponnen, er bildet nur die Umkleidung für das zu drehende Papierband. Man hat ferner Papierfäden hergestellt mit einer Seele aus Gespinstmaterials. Ein derartiges Verfahren besteht z. B. darin, daß ein Papierband um ein im Innern befindliches Textilmaterial gerollt wird und dann zusammen mit dem im Innern befindlichen Gespinststoff gezwirnt wird. Solche Fäden haben aber durch das Einschließen von Textilmaterial nur den Charakter von Papier, die Eigenschaften der Textilfäden sind vollkommen aufgehoben. Die Fäden lassen sich weder gut weben noch färben oder appretieren, ein geschlossenes, dichtes Gewebe können sie nicht liefern. Endlich sind auch Papierfäden bekannt, in denen das Papier die Seele bildet für darum gerolltes Textilmaterial. Für solche Fäden wird viel Textilmaterial verbraucht, außerdem läßt sich das um das Papier gerollte Textilmaterial leicht abziehen. Man kann auf diese Weise nur grobe Fäden herstellen, deren Festigkeit im Verhältnis zu ihrer Dicke und dem verbrauchten Material gering ist. Bei dem vorliegenden Verfahren geht man nun weder von einem Textil- noch von einem Papierfaden aus, sondern man verspinnt Textilfasern und gleichzeitig mit ihnen eine Röhre von Papier derartig, daß in dem entstandenen Faden die Textilfasern mit den Papierfäden innerlich und äußerlich versponnen sind und der Faden von dem Textilmaterial durchsetzt ist. Der so erhaltene Faden hat also nicht nur äußerlich den Charakter eines Textilfadens, sondern er besitzt durch das gleichzeitige Verspinnen von Gespinstfasern und Papier eine große Festigkeit und verbraucht nur wenig Material. Der Papierfaden kann dadurch hergestellt werden, daß man schmale Streifen aus breiten Papierspulen durch geeignete Schneidevorrichtungen herstellt. Die so erhaltenen schmalen Streifen werden gefaltet und gerollt durch eine geeignete Vorrichtung, zweckmäßig nachdem sie angefeuchtet worden sind. Das gerollte Papierband wird durch Textilmaterial wie Hanf, Leinen, Baumwolle, Jute usw. in Form eines Bandes geführt und dies Band wird auf einer Spinnvorrichtung wie ein einheitliches Produkt versponnen, zweckmäßig unter Ausziehen der Gespinstfasern. Um durch das Papier das Ausziehen der Fäden nicht zu hindern, ist dafür gesorgt, daß die gleichzeitige Zuführung von Papier und Textilmaterial erst erfolgt, nachdem das Textilmaterial den Auszugmechanismus der Spinnvorrichtung passiert hat. Für die Herstellung von Papierfäden sind die Spinnvorrichtungen die besten, bei denen zwischen Abzugseinrichtung und Spindel keine Verlängerung stattfindet, das Spinnen also ohne Streckung erfolgt. Fig. 1 stellt im schematischen Schnitt eine Spinnvorrichtung dar, Figur 2 zeigt in Ansicht, Figur 3 im Quer- und Figur 4 im Längsschnitt eine besondere Einrichtung der Spinnvorrichtung. Das Wesentliche an dieser Einrichtung sind zwei



ineinander steckende Trichter, die so angeordnet sind, daß die Mündung des größeren O die des kleineren o umgibt. Der kleinere Trichter dient zum Rollen des unter Umständen angefeuchteten Papierbandes 2, während durch den größeren Trichter das Textilmaterial 3 zugeführt wird, welches so das gerundete Papierband umhüllt. Die beiden Trichter werden zwischen den Zylindern m, n der Spinnvorrichtung angeordnet. Sind mehrere Abzugseinrichtungen vorhanden, so bringt man die Trichter zwischen den Cylindern des letzten Abzugsapparates an, so daß das Papierband, das von der Spule t kommt, und in der Vorrichtung a angefeuchtet wird, sich mit dem von der Walze h kommenden Textilmaterial erst vereinigt, wenn dieses bereits ausgezogen ist. Eine Streckung des Papiers wird dadurch vermieden. Man kann die üblichen Spinnvorrichtungen durch Anbringen der Trichtereinrichtung für das Zwirnen von Papierfäden geeignet machen. Die Zuführung des Textilmaterials zu der Oeffnung der Rollvorrichtung für das Papier kann in beliebiger Weise geschehen. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 265650 vom 20. IV. 1912. Moll & Co. Maschinenfabrik in Barmen. Vorrichtung zum Einsetzen von fertig gebogenen Schuhhaken in eine Form zum Aufbringen der Zelluloidauflage. Die Vorrichtung, welche das Einsetzen der Werkstücke in die bekannten, mit vielen Formbohrungen versehenen Formplatten selbsttätig bewirkt, besteht aus einem um eine wagerechte Achse ruckweise gedrehten, an seinem Umfange mit Aussparungen zur Aufnahme der Hakenköpfe versehenen Rad, das teilweise von einer oder mehreren festen Führungsschienen umgeben wird, auf denen von den aufgesetzten Haken durch eine Zuteilvorrichtung so viele in die Aussparungen des Rades geschoben werden, wie von der Formplatte aufgenommen werden sollen. Hierauf wird der die Formplatte tragende Schlitten durch eine Zahnstange mit dem Rade gekuppelt und durch Verschieben von Hand die von den Führungsschienen freigegebenen Haken von dem sich auf der Formplatte abwälzenden Rade in die Löcher der Form eingedrückt. In der unteren Grundplatte 1 ist ein Schlitten 3 verschiebbar, durch welchen die darauf liegende, zur Aufnahme der Schuhhaken dienende Formplatte 4 hin- und herbewegt werden kann.



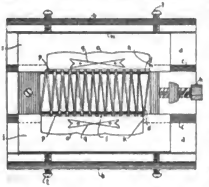
Darüber ist auf der oberen Grundplatte 2 die Welle 5 mit einem Rade 6 angeordnet, welches an seinem Umfang mit Aussparungen zur Aufnahme der Schuhhakenköpfe versehen und auf der einen Seite von den beiden Führungsschienen 7 umgeben ist. Auf die oberen schräg laufenden Enden dieser Schienen 7 werden die Schuhhaken durch eine bekannte Vorrichtung so aufgesetzt, daß sie in reitender Stellung auf den Schienen 7 gegen das Rad 6 zu herabgleiten. An der Stelle b, wo die Haken auf das Rad 6 auftreffen, ist eine Zuteilvorrichtung angeordnet, durch welche die einzelnen Haken so abgeteilt werden, daß sie sich mit ihren Köpfen je in eine entsprechende Aussparung des Rades 6 einlegen und durch Drehung desselben auf dem gekrümmten Teil der Schienen 7 weitergeführt werden können. Der Antrieb der Vorrichtung geschieht mittels einer dauernd kreisenden Welle, auf welcher die beiderseits mit Klauen versehene Kupplungsmuffe 9 verschiebbar, aber nicht drehbar angeordnet ist und mit einem von zwei lose auf der Welle sitzenden Zahnrädern verbunden werden kann. Durch Kupplung mit dem Zahnrade 10 wird die Welle 14 in Drehung versetzt, auf welcher sich ein Exzenter 15 und eine zweistufige Nockenscheibe 19 befindet, von denen das Exzenter unter Vermittlung der Stange 16 den Schalthebel 17 mit der Klinke 18 dreht und dadurch ein ruckweises Fortschalten des Rades 6 bewirkt, während gleichzeitig die Nockenscheibe 19 auf den um den Bolzen 20 drehbaren Winkelhebel 21 einwirkt, der durch das Gestänge 22 mit der Zuteilvorrichtung verbunden ist. Dadurch werden unter ruckweisem Fortschalten des Rades 6 die Schuhhaken einzeln auf dessen Rand aufgesetzt. An der Seite des Rades 6 befindet sich ein Anschlag, welcher, wenn der Rand des Rades von a bis b mit Haken besetzt ist, gegen das eine Ende des im Gestell geführten Steuerbolzens 24 stößt, dessen anderes Ende mit dem um den Bolzen 25 drehbaren, zur Bewegung der Kupplungsmuffe 9 dienenden Doppelhebel 26 verbunden ist, so daß dadurch die Kupplungsmuffe 9 in die Mittellage zurückgeführt wird und ein Stillsetzen der Maschine bewirkt. Mit dem die Form 4 tragenden Schlitten 3 ist eine Zahnstange 28 durch kurze Lenker 29 derart gelenkig verbunden, daß sie bei einer Bewegung nach rechts sich senkt und auf den Vorsprung 30 auflegt, während bei einem Druck nach links die Lenker 29 sich gegen den festen Anschlag 31 des Schlittens 3 stützen und dadurch die Zahnstange 28 in der Hochlage und in Eingriff mit dem Zahnrad 32 gehalten wird. Nachdem der Rand des Rades 6 mit Haken besetzt ist und die Maschine sich still gesetzt hat, wird die Zahnstange 28 mit dem Schlitten 3 und der Form 4 von Hand nach links geschoben und gleichzeitig durch Vermittlung des dabei mit der Zahnstange gekuppelten Zahnrades 32 das Rad 6 in der Pfeilrichtung in Drehung versetzt, so daß es sich auf der Formplatte 4 abwälzt und dabei die Haken von den unteren Enden der Schienen 7 abzieht und in die Formlöcher eindrückt. Nachdem so alle Haken vom Rade 6 in die Form 4 eingesetzt sind, stößt das Ende 33 der Zahnstange bei der Weiterbewegung des Schlittens gegen den auf der Welle 34 befindlichen Hebel 35. Dadurch wird das Rad 6 in Drehung versetzt, bis der Punkt a, welcher beim Vorschieben der Form 4 bis etwa nach a' gelangt war, aus dieser Stellung nach b, d. h. unter die Zuteilvorrichtung gelangt. In diesem Augenblick stößt der seitlich am Rade 6 angebrachte Anschlag 43 gegen den Steuerbolzen 44 und schaltet die Kupplungsmuffe 9 derart um, daß jetzt wieder in der erläuterten Weise ein ruckweises Fortschalten des Rades 6 stattfindet und gleichzeitig durch die Nockenscheibe 19, Winkelhebel 21, Stange 22 und die Zuteilvorrichtung die Schuhhaken einzeln in die Aussparungen des Rades 6 eingesetzt werden. Die Zuteilvorrichtung besteht aus zwei Schiebern, von denen je einer mit einer der beiden Schienen 7 zusammenarbeitet. Sie werden derart bewegt, daß sie sich zunächst mit ihrem vorderen spitzen Ende zwischen die Schuhhaken einschieben und dann eine kurze Drehbewegung machen, so daß der erfaßte Haken in der Drehrichtung des Rades 6 mit fortgeschoben und dabei mit seinem Kopf in eine Radlücke eingelegt wird. Diese Bewegung wiederholt sich bei jeder Schaltbewegung des Rades 6. H.

D. R.-P. Nr. 267277 vom 28. XI. 12. — Dr. Carl Harries in Kiel. — Verfahren zur Regenerierung von Kautschuk. — Es ist bekannt, daß Kautschuk, in Lösungsmitteln mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure behandelt, in eine weiße feste Verbindung übergeht, der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}2HI$ (vergl. C. O. Weber, Ber. 33, 779 (1900). Noch nicht bekannt war bisher, daß er auch in gleicher Weise mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff ähnliche Hydrohalogenide liefert. Diese Hydrohalogenide geben nun die Halogenwasserstoffsäure beim Erwärmen mit Basen, wie Alkalien, Ammoniak, Aminen, Anilin, Pyridin, Piperidin, Chinolin usw. mehr, oder weniger vollständig wieder ab, wobei kautschukartige Produkte von guten Eigenschaften regeneriert werden. Der Naturkautschuk verhält sich dabei dem auf synthetischen Wege erhaltenen ganz analog. Bei Anwendung dieser Reaktion auf die Regenerierung von Kautschuk aus Kautschukabfällen, vulkanisierten und nicht vulkanisierten, werden die Produkte erst ausgewalzt, dann mit einem Lösungsmittel, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol, Petroleumfraktionen, mit oder ohne Anwendung von Druck erhitzt, die anorganischen Bestandteile abgetrennt und direkt z. B. mit Salzsäuregas, so lange behandelt, bis sich das Hydrochlorid gebildet hat. Letzteres wird isoliert, z. B. mit Pyridin ausgekocht, und darauf mit Wasser gefällt. Der gewaschene Kautschuk ist zuerst meist ölig und klebrig, verbessert aber nach einigem Liegen durch fortschreitende Polymerisation seine Zähigkeit. Beispiel: 10 kg ausgewalzte, vulkanisierte Kautschukabfälle werden mit 100 bis 200 kg Toluol oder Xylol unter Druck mehrere Stunden erhitzt, nachher läßt man sie stehen und gießt die über den ausgeschiedenen anorganischen Bestandteilen dicke kolloidale Lösung ab oder filtriert. In diese Lösung wird direkt Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Der Chlorwasserstoffkautschuk kann auf verschiedene Weise vollkommen abgetrennt werden; entweder man filtriert ihn direkt ab, wenn er sich ausgeschieden hat, oder man fällt ihn durch Zusatz eines Mittels, wie niedrigsiedendes Petroleum oder Alkohol, aus; oder man siedet das Lösungsmittel zum größten Teil im Vakuum ab und fällt mit Alkohol. Er wird, wenn nötig, etwas mit Alkoholäther gewaschen oder aus Chloroform umgefällt und dann direkt mit 50 bis 100 kg Pyridin unter Rückfluß 12 bis 50 Stunden, je nach der Provenienz des Kautschukhydrohalogenids, im Oelbade auf 110 bis 150° erhitzt. Man kann auch niedriger mit der Temperatur bleiben, indessen dauert die Operation dann längere Zeit; geht man mit der Temperatur höher, so verringert man die Einwirkungsdauer, indessen leidet darunter die Beschaffenheit des Kautschuks. Die dunkle Lösung wird dann in Wasser gegossen, wobei sich der regenerierte Kautschuk direkt abscheidet. Die Ausbeute ist bei reinem Kautschuk fast quantitativ. Aus der wäßrigen Lösung läßt sich ohne Schwierigkeit das Pyridin wiedergewinnen. K.

D. R. P. Nr. 267476 vom 23. X. 1910. Georges Reynaud in Paris. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk. Das Verfahren beruht im wesentlichen auf der fraktionierten Einwirkung von Schwefelsäure von zunehmender Konzentration auf Terpentinöl oder ein anderes ähnliches Oel, welches sich im verteilten Zustande in einem absorbierenden Stoff, wie etwa nicht vulkanisiertem Kautschuk, befindet. Man gießt das zu behandelnde Terpentinöl in einen Behälter und taucht dort Kautschuk vorzugsweise in Form von Blättern oder Fellen hinein (beispielsweise 5 bis 6 kg

Terpentinöl und 1 kg Kautschuk). Bei Beginn der Operation wird man zweckmäßig natürlichen Kautschuk oder nach irgendeinem Verfahren hergestellten Kautschuk nehmen, später wird man nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Kautschuk benutzen. Sobald die Gesamtmenge des Terpentinöls durch den Kautschuk absorbiert ist, taucht man die Masse in sehr verdünnte Schwefelsäure, z. B eine Säure von 60° Bé., die mit dem vier- oder fünffachen Volumen Wasser verdünnt ist, und läßt die Masse darin eine genügende Zeitlang einweichen, um die Gesamtmasse vollständig mit Säure zu durchtränken, also beispielsweise 12, 18, 24 Stunden, je nach der Dicke der zu behandelnden Masse. Wegen des schwachen Konzentrationsgrades der Säure und der Verteilung des Oels wirkt die Säure auf das Oel sehr langsam und regelmäßig ein, ohne irgendeine merkbare Temperaturerhöhung herbeizuführen. Wenn die Masse vollständig mit der verdünnten Säure imprägniert ist, unterwirft man sie darauf der Einwirkung einer etwas stärkeren wässrigen Schwefelsäurelösung, z. B. einer Säure von 60°, die mit ihrem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser verdünnt ist. Man läßt die Masse hierin während einiger Stunden einweichen, bis auch diese stärkere Schwefelsäure ihrerseits die ganze Masse durchtränkt hat. Die Masse wird darauf der Einwirkung einer noch stärkeren wässrigen Schwefelsäure unterworfen, beispielsweise einer Säure von 60° Bé., die mit ihrem ein- bis zweifachen Volumen Wasser verdünnt ist. Darauf wird die Masse schließlich, nachdem sie mit dieser Säure vollständig durchtränkt ist, in eine Schwefelsäure von 60° Be. oder darüber eingetaucht, und man läßt sie eine genügend lange Zeit einweichen, damit die Säure auf alle Teile der Masse einwirkt und die letztere vollständig umwandelt, d. h. beispielsweise 12 bis 15 Tage. Vorzugsweise wird eine Säure von 63° Bé. benutzt, und in diesem Falle kann die Einweichdauer selbst einen Monat oder noch mehr betragen. Bei der Durchführung dieser verschiedenen vorbeschriebenen Operationen kann man, um ein homogenes Produkt zu erhalten und die Zeitdauer der Behandlung erheblich abzukürzen, die zu behandelnde Masse und die Säure gleichzeitig zwischen Druckwalzen hindurchgehen lassen. K.

D. R.-Patent Nr. 266359 vom 22. XI. 1911 (Oest. Pt. 61603) Erste Prager Zelluloid-Kammwarenfabrik Brüder Lux in Prag. Stanze zur Herstellung von zwei Kämmen aus einer Platte aus Zelluloid oder ähnlichem Stoffe. Eine Platte a ist mit zwei Randleisten b und zwei Zwischenleisten c versehen. Das von den Leisten c gebildete Mittelfach dient zur Aufnahme von auswechselbaren Schneidmessern d, welche durch zwischengesetzte Trennstücke f in dem jeweils gewünschten Abstand gehalten werden. Die Seitenfächer nehmen je ein Futter i auf. In dieses Futter sind, gleich den Messern auswechselbar, die Schneid- und Preßteile zum Ausschneiden des Kammrückens und zur Formung der Uebergänge zwischen den Zähnen eingesetzt, z. B. ein Profilmesser o zum Schneiden der Außenkonturen, eine Matrize q zum Einprägen von Verzierungen und eine Klötzchenleiste p zum Abpressen von zwischen den Zähnen liegenden Fazetten. Die Futter übergreifen mit Abplattungen k die Leisten e und legen sich an die Messer an. Durch Vordrücken einer Leiste m mittels der Schrauben l werden alle Arbeitsteile gemeinsam zusammengespannt; die Messer außerdem noch seitlich durch die Stellschraube h. Zum Gebrauch wird das Rohstück auf die Stanze aufgelegt und mittels eines Preßstempels hineingedrückt. In diesem Preßgange entstehen zwei fertige Kämme, wobei die Zinken stärker werden als die Rohplatte, weil sie sich um das von den Messern verdrängte Material aufwölben. H.



D. R. P. Nr. 267276 vom 4. XII. 1912. Deutsche Gummi- und Wringerfabrik G. m. b. H. in Charlottenburg. Verfahren zum Befestigen der Weichgummibezüge auf den Kernen von Gummiwalzen. Auf den Metallkern wird zunächst in der üblichen Weise eine Lage unvulkanisierten Hartgummis aufgebracht, die an der Außenfläche mit Längsrinnen versehen ist und sodann der bekannte schlauchförmige Weichgummibezug übergeschoben und das Ganze gepreßt und vulkanisiert. Das Pressen des Bezuges erfolgt zweckmäßig, indem die Walze von einem zum anderen Ende fortschreitend zusammengedrückt wird, z. B. in einem Kaliberwalzwerk. Hierdurch wird eine feste Verbindung zwischen Kern und Hartgummischicht und zwischen dieser und dem Weichgummibezug erhalten, wobei die Rinnen der Hartgummischicht angefüllt werden. H.

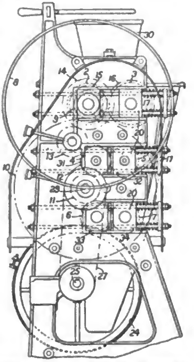
D. R. P. Nr. 255692 vom 24. II. 1912 (Britisches Patent Nr. 3869/1912). Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Lacken aus Zelluloseestern. Zusatz zum Patent Nr. 251351. Nitrozellulose oder Zelluloid werden in Ester von Cyclopentanolen gelöst. K.

D. R. P. Nr. 257015 vom 12. I. 1912. Jakob Aktchourin in Aktschourin (Rußland). Verfahren zur Herstellung von Kolophoniumseife und Kolophonium aus harzhaltigen Holzarten. Die übliche Extraktion des Holzes mit Alkali und die darauf folgende Zerlegung der Kolophoniumseife oder die Extraktion des Holzes durch Lösungsmittel wie Benzin oder Ligroin wird in Gegenwart von Reduktionsmitteln (z. B. Salzen der schwefligen Säure, Schwefeldioxyd oder Hydrosulfit) durchgeführt. Das so erzielte Kolophonium zeigt sehr gute Eigenschaften und die Ausbeute an Kolophonium ist bedeutend. K.

D. R. P. Nr. 254784 vom 16. IV. 1909. Dr. Arthur Eichengrün in Berlin. Verfahren zur Herstellung lackartiger Schichten und Ueberzüge mittels Azetylzellulose. Auf die Oberfläche der zu behandelnden Stoffe werden stark viskose Lösungen von in Azeton oder in Essigäther löslicher Azetylzellulose in Gemischen von Alkoholen, Kohlenwasserstoffen und gegebenenfalls von die Azetylzellulose in der Kälte lösenden Flüssigkeiten aufgebracht und trocknen gelassen. K.

D. R. P. Nr. 245634 vom 4. I. 1911 (Schweizerisches Patent Nr. 59425). Rudolf Lender in Neu-Babelsberg. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln für Pigmentfarben, Korkmehl u. dgl. Materialien sowie von lackartigen Produkten aus Holzöl. Dem Holzöl werden die Polymerisationsprodukte des Indens oder Cumarons einzeln oder in Mischung zugesetzt. K.

Britisches Patent Nr. 13809 v. J. 1912. S. Goldreich und J. L. Palmer in London. Maschine zur Trennung der Kautschuk enthaltenden Pflanzenteile von den holzigen. Die Maschine besteht aus drei übereinander gelagerten Walzenpaaren, welche die vorgebrochenen Pflanzenteile nacheinander passieren. Die obersten Walzen 2, 3 sind mit Längsriefen versehen und werden mit verschiedener Geschwindigkeit angetrieben, sie sollen nur die äußere holzige Rinde von den Pflanzenteilen entfernen, ohne das Material wesentlich zu pressen. Die folgenden Walzen 4, 5 und 6, 7 laufen mit gleicher Geschwindigkeit um und sollen das Material pressen, ohne es zu mahlen. Der Walzendruck wird durch Federn 17 geregelt, die gegen die Lagerböcke 20 der vorderen Walzen 3, 5, 7 wirken. Die Walze 2 wird von der Riemenscheibe 8 durch Zahnräder 9, 10, 11, 12, 13 und 14 angetrieben. Walze 3 von Walze 2 durch Räder 15, 16 und die Walzen 5, 7 von den Walzen 4, 6 mittels Zahnräder 31, 32 und 33, 34. Das Material gelangt auf die Walzen 2, 3 aus einem Behälter 30, zwischen den aufeinanderfolgenden Walzenpaaren sind Führungen vorgesehen welche einen ununterbrochenen Materialfluß gewährleisten. Ein rotierendes Zylindersieb 24, das Antrieb durch einen Riemen 27 von der Welle 29 erhält, nimmt das die letzte Walze verlassende Material auf und dient zur Trennung der kautschukhaltigen Pflanzenteile von den holzigen. H.

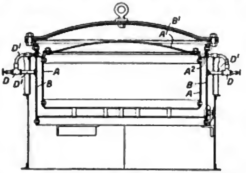


Britisches Patent Nr. 10222/1912. Carl Waglshauser in Mannheim. Verfahren zur Herstellung eines Flaschensiegellacks. Der Lack besteht aus einer Lösung von Nitrozellulose in Aethylchlorid und Methylalkohol, der frei von Azeton und Wasser ist, mit einem Zusatz von Alkohol, Benzol (Benzin) und Rizinusöl. K.

Britisches Patent Nr. 12475/1912 (Französisches Patent Nr. 442618). Dr. Otto Sprenger in Bremen. Verfahren zur Herstellung von Teerölfirnissen. Teeröle (vom Siedepunkt 180—250° C) werden zuerst in üblicher Weise mit Alkali und Schwefelsäure gereinigt und nach Zusatz von fettem Oel mit konzentrierter Schwefelsäure bei etwa 50° C behandelt, mit Kalk wird das saure Harz gefüllt und dann das Produkt mit Ozon oxydiert. Schließlich wird der Firnis von dem festen Rückstand getrennt. K.

Britisches Patent Nr. 17173 v. J. 1912. W. Frost und Harvey Frost & Company Limited in London. Vulkanisierkessel. Ein Dampfkessel B, welcher für sich geheizt wird, ist durch einen Deckel B^1 verschlossen, der mittels Schrauben am Kesselflansch befestigt wird. In dem Kessel ist ein Vulkanisiergefäß A angeordnet, das einen Deckel A^1 besitzt und auf einem den

Kessel B in zwei völlig voneinander abgeschlossene Räume trennenden Ring A^2 ruht. Die beiden Kesselräume sind durch Rohre D^1 miteinander verbunden, die durch Ventile D abgesperrt werden können. Die ebenen Böden des Kessels B und des Einsatzes A sind durch Stehbolzen versteift. Bei geschlossenen Ventilen D und abgenommenen Deckeln A^1 und B^1 werden die zu vulkanisierenden Gegenstände in den Einsatz A eingebracht, der bereits völlig warm ist. Sodann werden beide Deckel befestigt und die Ventile D geöffnet, so daß sich auch der Raum über dem Deckel A^1 mit Dampf füllt. Nach beendigter Vulkanisation ist nur diese Dampfmenge abzulassen. H.



Französisches Patent Nr. 446108. Société la Bellignite in Frankreich. Verfahren zur Herstellung von profilierten Streifen aus Zelluloid. Profilierte Streifen werden erhalten, indem von dem Zelluloidblock mittels eines entsprechend gestalteten Messers Schichten abgeschnitten werden. Sollten die Streifen einseitig profiliert sein, dann wird abwechselnd ein profiliertes und ein ebenes Messer benutzt. H.

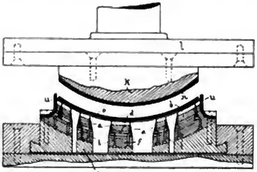
Französisches Patent Nr. 454444. R. P. G. Buzat in Frankreich. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kautschukplatten. Das Verfahren stimmt mit dem bekannten Verfahren zur Herstellung der sogenannten gestrichenen Platten überein, es wird Kautschuklösung in mehrfacher Lage auf ein endloses Band aufgetragen, das um einen Heiztisch geführt ist, so daß jeder einzelne Auftrag vor dem nächsten völlig getrocknet wird. Hierauf zieht man die erhaltene Platte von der Unterlage ab. Die Maschine unterscheidet sich von den üblichen Streichmaschinen im wesentlichen nur dadurch, daß sie gänzlich in ein Gehäuse eingeschlossen ist, aus dem die Dämpfe des Lösungsmittels behufs Wiedergewinnung abgesaugt werden. Ueber der Streichwalze befindet sich ein unten durch einen verstellbaren Schieber abgeschlossener Behälter für die Kautschuklösung. H.

Französisches Patent Nr. 448529. Louis Meunier. Verwendung von Tannin bei der Herstellung von Lacken. An Stelle von Harzen oder Gummi wird Tannin zur Herstellung von Lacken verwendet. K.

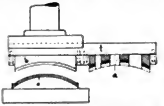
Französisches Patent Nr. 445638. Louis Emile Notelle und Robert Eugène Héraud. Verfahren zur Herstellung eines neuen Firnis und seine Anwendung. Der neue Firnis besteht aus einem Gemisch von Zelluloseestern (Nitrozellulose, Zellulosethiokarbonat), Oelen oder anderen Fetten und Gummis, Harzen. Die Flüssigkeit läßt sich mit einer Schwefelchlorürlösung vulkanisieren. K.

Französisches Patent Nr. 449176. Teo Guan Tye. Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Gummi und Harzen. Die Harze werden in Alkohol gelöst und sodann wird der Alkohol verdampft und wiedergewonnen. Der Apparatur stellt eine Kombination von Lösegefäßen, Erhitzern und Verdichtungsvorrichtungen dar. K.

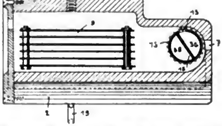
Französisches Patent Nr. 457066. L. Brun in Frankreich. Verfahren und Werkzeug zum Ausstanzen gebogener Gegenstände aus Zelluloid oder ähnlichen Massen. Die Gegenstände werden in einem einzigen Arbeitsgange aus einer Zelluloidplatte geformt, ausgestanzt und gebogen. Das Werkzeug besteht aus einer gebogenen Metallplatte b, welche der Gestalt der Gegenstände entsprechend graviert ist. Diese Platten durchdringen Messer a welche den Gegenstand ausschneiden und in einer Platte f mittels Bügel i befestigt sind. Zwischen den Platten b und f wird je nach der Stärke der Materialplatte eine Anzahl von dünnen Blechen d zwischengelegt. Der ganze Unterteil der Stanze wird auf einer Grundplatte g festgeschraubt und seitlich durch Anschläge u begrenzt. Mit diesem Unterteil arbeitet ein Oberteil k zusammen, das an einer Preßplatte l sitzt und an der Unterseite eine auswechselbare Zelluloidplatten trägt. Die zu verarbeitende Zelluloidplatte o wird durch Erwärmen plastisch gemacht, zwischen die Anschläge u gelegt und sodann die Presse geschlossen. Dabei schneiden die Messer a den Gegenstand heraus, gleichzeitig erhält dieser die gewünschte Biegung und Oberflächengestaltung. H.



Französisches Zusatzpatent Nr. 457066/17576. L. Brun in Frankreich. Verfahren und Werkzeug zum Ausstanzen gebogener Gegenstände aus Zelluloid oder ähnlichen Massen. Das Formen und das Ausstanzen wird nicht gleichzeitig, sondern hintereinander ausgeführt. Hierzu ist in dem Oberteil der Presse eine Platte t verschiebbar angeordnet, welche den Biege- und Formteil b und den Stanzteil a trägt. Auf das auf dem Unterteil befindliche Werkstück o wird zunächst der Formteil h gepreßt, hierauf wird die Platte t verschoben und nunmehr der Stanzteil a herabbewegt. H.



Französisches Patent Nr. 453927. Gustave Henri Simonin in Frankreich. Tragbare Vulkanisiervorrichtung. Die Vorrichtung besteht aus einem metallenen Hohlkörper 1 von dreieckigem Querschnitt, der mit zwei konvexen und einer konkaven Außenfläche ausgestattet ist. Die Flächen sind entsprechend den am häufigsten zu vulkanisierenden Radreifenteilen gestaltet. An den Kanten zweier zusammenstoßenden Flächen sind Befestigungseinrichtungen für Preßvorrichtungen vorgesehen, mit denen die Kautschukgegenstände an die Heizflächen der Vulkanisiervorrichtung angepreßt werden. Aus der Abbildung sind die konkave Fläche 2 und die Befestigungsmittel 18 und 19 ersichtlich. Der Körper 1 enthält am Ende eine Lampe mit zwei Kammern 35, 36, die durch eine



Wand 15 völlig getrennt sind. Kammer 36 besitzt eine Oeffnung 13, Kammer 35 mehrere feine Bohrungen 16, beide Kammern sind mit einem Docht oder einem ähnlichen saugefähigen Stoff angefüllt. Dicht neben der Lampe befindet sich eine Luftöffnung 7, während auf der dieser entgegengesetzten Seite der Lampe eine Anzahl Lamellen 9 vorgesehen ist, welche durch die Lampe erhitzt werden und wie Radiatoren wirken sollen. Nach dem Aufbringen des Gummigegenstandes auf die seiner Gestalt entsprechende Fläche, wird die Lampe in Spiritus getaucht, so daß sich ihre Füllung damit vollsaugt. Nunmehr führt man sie seitlich in den Körper 1 ein und entzündet sie an der Oeffnung 13. Während demgemäß der Inhalt der Kammer 36 allmählich verbrennt, wird der Spiritus in der Kammer 35 verdampft, entweicht aus den Bohrungen 16, entzündet sich an der Lampe und steigert die Erhitzung, wobei die Lamellen einen wesentlichen Teil der Wärme aufnehmen, den sie allmählich an den Körper 1 abgeben. Die Lampe ist derart bemessen, daß der Kautschuk nicht über die zulässige Temperatur erhitzt wird, außerdem die Vulkanisierdauer nicht überschritten wird. H.

Wirtschaftliche Rundschau.

Die Linoleumkonvention ist am 10. Dezember auf folgender Basis zu Stande gekommen: Da die Rheinischen Linoleumwerke Bedburg bezüglich ihrer Kontingentquote nach Ansicht der übrigen Werke unerfüllbare Ansprüche stellten, wurde die Kontingentierung fallen gelassen. Die Konvention, der alle sieben deutschen Werke, nämlich die Deutsche Linoleum- und Wachstuch-Compagnie in Neukölln, die Rheinischen Linoleumwerke Bedburg Akt.-Ges., die Germania-Linoleumwerke Akt.-Ges. in Bietigheim, die Bremer Linoleumwerke Akt.-Ges. in Delmenhorst, die Delmenhorster Linoleumfabrik (Ankermarke) in Delmenhorst, die Deutschen Lino-

leumwerke Hansa Akt.-Ges. in Delmenhorst und die Linoleumfabrik Maximiliansau in Maximiliansau (Pfalz) angehören, wird sich daher wie in den Jahren 1910/12 mit der einheitlichen Festsetzung der Preise begnügen. — Die Verhandlungen mit den Händlervereinigungen haben ebenfalls zu einem Erfolg geführt. Die Konvention wird nämlich sämtlichen lokalen Händlervereinigungen den sogenannten „Schutz" auf ein weiteres Jahr belassen. Dieser „Schutz" besteht darin, daß die Konventionsfabriken nur an solche Händler liefern, die den lokalen Vereinigungen angehören oder sich verpflichten, nur zu den Bedingungen und Preisen, die von diesen aufgestellt sind, zu verkaufen. Die Berliner Händler wollen im übrigen versuchen, unter sich Vereinbarungen darüber herbeizuführen, daß jeder Händler nur bestimmte Sorten und Marken bestimmter Fabriken verkaufen soll.

Vom Berliner Platz Unter den wichtigsten Artikeln der Ausfuhr aus den deutschen Kolonien nach Deutschland steht Kautschuk, den hauptsächlich Kamarun und Ostafrika liefern, wie immer an erster Stelle. In den letzten drei Jahren hat sich nach dem Jahrbuch für Handel und Industrie die Einfuhr von Kautschuk in Deutschland wie folgt gestaltet. Es wurden eingeführt in Tausenden von Doppelzentner im

Monat	1910	1911	1912
Januar	14,6	16,8	18,1
Februar	14,4	16.6	17.1
März	17,7	22,7	20,9
April	19,3	15,0	18,1
Mai	18.1	14,9	16,4
Juni	13.4	15,5	15,5
Juli	14.7	13,6	15,9
August	12,8	14,7	15,5
September	14,3	16.8	15,7
Oktober	13,2	16,5	15,9
November	15,4	15,6	16,4
Dezember	19,2	20,8	—

Sehr erfreulich ist bei der Rohkautschukeinfuhr, daß die deutschen Kolonien mit steigenden Mengen daran beteiligt sind. Wird erst das neu erworbene Kamerun-Kongogebiet für Deutschland richtig erschlossen sein, so werden diese Zahlen sich für uns noch viel erfreulicher gestalten. Entsprechend der erhöhten Rohkautschukeinfuhr ist auch ein erhöhter Umsatz der Fabrikate der Berliner Kautschukindustrie zu verzeichnen. Es hat sich gezeigt, daß zahlreiche chirurgische und kosmetische Gummiartikel einer erheblichen Absatzsteigerung auch nach dem Auslande fähig sind, wenn sie in den Preisen normal oder mäßig herausgebracht werden. Im allgemeinen ist auch die Ausfuhr solcher Gummiwaren beträchtlich gegen früher gestiegen und auch in weiterem Steigen begriffen.

Im übrigen sind leider die Verkaufspreise, wenn auch die Rohgummipreise stetiger und nicht mehr den großen Schwankungen unterworfen sind, so daß eine gute Beschäftigung in der Industrie besteht, außerordentlich gedrückt. Die Kampfpreise für Automobilreifen werden in dem täglichen Konkurrenzkampf immer noch weiter herabgedrückt, so daß von einem normalen Verdienst kaum mehr die Rede sein kann. Hiezu kommt der Umstand, daß die Preise für Leinen- und Baumwollstoffe, Kohlen, Benzin und die verschiedenen Chemikalien, sowie die Arbeitslöhne ebenfalls gestiegen sind. Weiter wirkt schädigend auf die Industrie der Umstand, daß das Ausland in manchen Absatzgebieten Vorzugszölle genießt und mit einer Ueberproduktion den Markt überschwemmt. Die Konkurrenz der Amerikaner und Franzosen macht sich besonders in den südamerikanischen Staaten unangenehm bemerkbar.

Im Inland drückt die weit über den Bedarf gewachsene Produktion auf die Preise, was ein allgemeines Unterbieten zur Folge hat und einen angemessenen Verdienst ausschließt. Demgemäß dürfte für die nächste Zukunft die Lage der Gummiindustrie sich nicht allzu günstig gestalten.

Immer wieder hört man von der Erzeugung des künstlichen Kautschuks. Letzterer würde wahrscheinlich bei guter Brauchbarkeit eine fast zu große Stabilität des Rohstoffpreises herbeiführen. Indessen sind in Wirklichkeit hierin noch keine praktischen Resultate, die auf eine umfangreichere Verwendung schließen lassen können, erzielt worden; wenn auch zuweilen behauptet wird, dieser oder jeder Gegenstand sei aus künstlichem Kautschuk hergestellt worden, so wollen diese Versuche natürlich in Anbetracht der enormen Umsatzquanten nichts besagen, höchstens, daß man eben weiß, daß an dieser Aufgabe sehr fleißig gearbeitet wird.

In der Berliner Gummiindustrie werden einzelne Artikel vorzugsweise fabriziert. Hierzu gehören auch die Gummischwämme, die sich nach wie vor einer großen Beliebtheit und steigenden Nachfrage erfreuen, zum Teil sind sie in billigen Sorten auf den Markt gebracht worden. Daß letztere allerdings dann auch nur den Vorzug der Billigkeit haben, versteht sich von selbst. Sogenannte Jaques-Patent-Katheter, welche bisher nur in England hergestellt wurden, werden jetzt in ebenbürtiger Qualität in Deutschland fabriziert, was ohne Zweifel als ein neuer Triumph der deutschen Kautschukindustrie anzusehen ist. Auf dem Gebiet der Unterlagstoffe ist die Bereicherung in neuen Farben und Qualitäten sehr bemerkenswert gewesen. Die sogenannten Para-Unterlagsstoffe werden in den Farben hellbraun, dunkelbraun und taubenblau fabriziert und bilden einen lebhaften Handelsartikel. Die Frauenduschen erzielen größeren Absatz. Auch hier haben die Fabriken außerordentliche Anstrengungen gemacht, diesen Artikel durch billige aber doch brauchbare Ausführungen populär zu machen. Die Ausführung dieser Duschen mit Gummischwammglocke und den verschiedenartigen Hartgummiröhren haben ihre Verwendungsmöglichkeit erhöht. Säuglingsgummiwaren sind in altbewährter Qualität und Ausführung reichlich gekauft worden. Als Neuheit sind Beißringe aus glänzendem Aluminium mit transparenten und nahtlosen Saugern auf den Markt gebracht. Sonst erfreuen sich die aus Ceylon-Kautschuk hergestellten transparenten Flaschensauger nach wie vor einer steigenden Nachfrage. Die matt abgeschliffenen roten, sogenannten russischen Doppelklysos, aus drei Teilen bestehend und auseinanderschraubbar, werden als gangbare Neuheit auf den Markt gebracht.

Das Geschäft in Altgummi-Abfällen erbringt für einige Sorten gute Nachfrage. Speziell werden hiervon Autodecken betroffen, die im Preise immer mehr angezogen haben und Preise erreichen, die man nicht erwartet hatte. Auch die Gummischuhe sind im Preise heraufgegangen, jedoch hat die Steigerung nicht die Höhe erreicht, an die man ursprünglich gedacht hatte. Die amerikanischen Regenerateure wollen absolut nicht wieder die früheren Haussepreise haben. Laufdecken werden in großen Quantitäten, zum Teil auch mit abgeschnittenen Wulsten, für Amerika gehandelt, jedoch ohne nennenswerte Preiserhöhung. Einlagegummi erzielt fast gar keine Nachfrage und große Posten dann lagern bei jedem Händler. Alle anderen Sorten Gummiabfälle können jedoch plaziert werden.

Die Linoleum-Industrie befindet sich im allgemeinen zur Zeit in günstiger Lage und die geschäftlichen Aussichten sind als befriedigende zu bezeichnen. Die durch den Verband der deutschen Linoleumfabriken, der nunmehr sämtliche deutschen Fabriken umfaßt, gleichmäßig festgesetzten Verkaufspreise für alle Qualitäten und die immer mehr sich bildenden Detail-Verkaufs-Vereinigungen, die auch ihrerseits dahin streben, im regelmäßigen Lieferungsgeschäft Einheitspreise zu erreichen, lassen das Geschäft auf ruhiger Basis sich entwickeln. Wenn auch der einzelne Nutzen sowohl für die Grossisten als auch für die Detailgeschäfte ziemlich knapp ist, so findet man sich doch damit leicht ab, da das Geschäft ohne größere Beunruhigung und stabiler im Nutzen sich erledigen läßt. Die Umsätze sind dafür aber auch regulär, haben sich sogar bei den meisten Fabriken vergrößert. Auch das Ausland findet an der solide fabrizierten deutschen Ware immer mehr Gefallen. Da der Ausmusterung von den deutschen Fabriken ein viel größeres Gewicht beigelegt wird, als von den englischen, so kauft man deutsche Ware auch der besseren Muster wegen sehr gern. Bezüglich der Preise sind Vereinbarungen mit den führenden Fabriken Englands für den Auslandsverkauf getroffen. Die neuesten Bestrebungen an den vereinigten deutschen Linoleumfabriken gehen dahin, die Umsätze zu kontingentieren. Die Preiskonvention ist bis Ende des Jahres auf der Basis kontingentierter Umsatzziffern von neuem festgelegt worden.

Der Absatz für den als Fußbodenbelag und vor allem auch als Baumaterial immer mehr in Aufnahme kommenden Artikel Linoleum ist im In- und Auslande entsprechend lebhaft, so daß die deutsche Linoleumindustrie auf immer größeren Umsatz rechnen kann. Mit diesem Mehrumsatz halten zum Teil allerdings die Verkaufspreise kaum Schritt. Wenn auch das wichtigste Rohmaterial, das Leinöl, im Preise gesunken ist, so haben sich doch die übrigen Rohmaterialien, besonders die Jute, so wesentlich verteuert, daß nur ein geringer Vorteil oder je nach der Qualität, kaum ein solcher in den Herstellungskosten konstatiert werden kann. Die merkbare Verteuerung aller Lebensmittel, sowie die Preissteigerung aller übrigen Lebensbedürfnisse mußte ferner ihren Ausdruck in erhöhten Löhnen finden und die infolge der politischen Wirren entstandene Unsicherheit hat auch in der Linoleumbranche zu einer größeren Zurückhaltung der Verbraucher geführt und die üblichen Begleiterscheinungen infolge der Geldknappheit, wie langsame Zahlweise, auch Zahlungseinstellungen in größerem Umfange und sonstige Verluste im Gefolge. Für Leinöl scheinen weitere Preisherabsetzungen noch zu erwarten sein. Wenn nun dadurch auch der Herstellungspreis sich wesentlich niedriger für Linoleum stellen dürfte, so ist doch zu beachten, daß das Leinöl erst verarbeitet werden kann, wenn es lange Monate gelagert hat, und, da der Oxydationsprozeß an der Verarbeitung zu Linoleum dann noch weitere Monate in Anspruch nimmt, so ist mit dem billigen Rohprodukt erst nach langen Monaten zu rechnen, ganz abgesehen davon, daß die Fabriken stets große Lage rechtzeitig kaufen müssen, um brauchbares Leinöl zur Verfügung zu haben. Es werden daher für die Fabriken billige Leinölpreise erst im nächsten Jahre die Kalkulation beeinflussen.

Es erübrigt noch des wachsenden Exports zu gedenken, dessen sich die Berliner Linoleumindustrie erfreut, wobei aber nicht unerwähnt bleiben darf, daß die Zollverhältnisse in den Vereinigten Staaten von Amerika und in Kanada noch immer außerordentlich erschwerend auf den Absatz dahin wirken, wo stets gute Nachfrage nach deutscham Linoleum herrscht; hinsichtlich der Verzollung im einzelnen entstehen in den Vereinigten Staaten häufig Schwierigkeiten.

Die Wachstuchfabriken machen in Qualität und Ausmusterung weiter gute Fortschritte und erobern sich dadurch weitere Absatzgebiete in Europa und Uebersee, wo bisher das englische Fabrikat vorgeherrscht hatte. Eine mächtige Schlappe brachte dieser Industrie der Eintritt der britischen Verhältnisse im Orient. Nicht nur die direkt betroffenen Länder, sondern auch die in Mitleidenschaft gezogenen angrenzenden Bezirke Rumänien und Oesterreich-Ungarn haben mit Aufträgen zurückgehalten und sogar einen großen Teil früher gegebener und noch nicht ausgeführter Bestellungen annuliert

Dazu kam, daß die Kreditentziehungen seitens der Banken und Bankiers in diesen beiden Ländern eine große Anzahl Kunden, selbst sonst gut dastehende, veranlaßte, Zahlungen zurückzuhalten, und viele die Verhältnisse benutzten, um überhaupt nicht mehr zu zahlen. Die wirklich vorhandene Unmöglichkeit, bare Gelder zu beschaffen, trieb schwache Firmen zur Zahlungseinstellung und es entstanden dadurch, speziell in Rumänien, Galizien und Ungarn, eine Menge von Zahlungseinstellungen, die erhebliche Verluste für die deutsche Wachstuchindustrie zur Folge hatten.

Von der Kunstseidefabrikation ist zu berichten, daß dieselbe einen fortschreitenden Aufschwung nimmt und sich mehr und mehr weitere Absatzgebiete erobert. Mit Erfolg ist auch die Kunstseide zum erstenmale in der Plüschfabrikation in größerem Maßstabe für die Zwecke der Damenhutherstellung verwandt worden.

In der Berliner Zelluloidbranche haben sich die Verhältnisse erheblich gebessert. Der Verbrauch ist außerordentlich gestiegen, so daß Rohware für einzelne Artikel nicht in genügenden Mengen zu haben ist. Alle Rohstoffabriken waren immer auf viele Monate voraus durch Aufträge voll besetzt und die beschränkte Zahl der Rohstoffabriken im In- und Ausland mußte viele Ordres ablehnen. Wenn trotzdem eine kleine Rohstoffabrik am Rhein die Fabrikation einstellen und den Konkurs anmelden mußte, so ist das nach deren eigener Angabe auf ungenügende Betriebsmittel, tatsächlich aber auf die schlechte Leitung und die schlechten Produkte zurückzuführen, welche diese Fabrik nun schon zum drittenmal zwingt, ihre Pforten zu schließen. Auch der Export der Rohware hat sich gesteigert, und die Befürchtungen, die wegen des japanischen Marktes gehegt wurden, sind noch nicht merkbar in die Erscheinung getreten. Die Ausfuhr dorthin ist nur wenig zurückgegangen. Die größte Ausfuhr ging nach Oesterreich-Ungarn. Auch in diesem Land ist jetzt mit Unterstützung der Regierung eine Rohstoffabrik in Betrieb gesetzt worden, welche immerhin die Ausfuhr nach dort etwas einschränken wird. Nachgelassen hat der Export nach Rußland, weil dort eine wirtschaftliche Krisis eingetreten ist, die aus dem tiefen Rußland kommend den Industriebezirk in Polen in starke Mitleidenschaft gezogen hat. Die Verhältnisse sind dort recht ungesund, die Kredite sind immer länger geworden und haben zu großen Zahlungseinstellungen geführt. Die Preise des Rohstoffes haben sich seit einigen Jahren ungefähr auf gleicher Höhe gehalten. In Zelluloidwaren ist für Groß-Berlin nach wie vor in erster Reihe die Haarschmuckbranche von Bedeutung. Obgleich trotz aller Voraussagen die Mode für große Kämme immer noch nicht günstig ist, ist der Verbrauch in kleineren Artikeln bedeutend gestiegen, so daß alle Fabriken das ganze Jahr hindurch, wenn auch nicht stets zu lohnenden Preisen, voll beschäftigt sind. In der Schirmgriff- und Stockbranche ist eine erfreuliche Besserung eingetreten; der Zelluloidgriff ist dank der hübschen Imitationen von Hornarten, Schildpatt, Elfenbein und Steinarten wieder in Mode. Die letzten Neuheiten, die darin auf den Markt gebracht sind, haben zu großen Erfolgen geführt, so daß hier alle Fabriken gute und lohnende Ordres haben. Ferner hat man in Berlin begonnen, große Mäntelknöpfe in Hornimitationen herzustellen. Der Artikel ist stark begehrt und die wenigen Spezialfabriken sind kaum imstande, alle vorhandenen Aufträge auszuführen. Die kleinen Artikel alle, die in Groß-Berlin aus Zelluloid hergestellt werden, lassen sich gar nicht alle aufzählen, obwohl sie für den Verbrauch des Rohstoffes von nicht geringer Bedeutung sind. Eigenartigerweise werden viele lohnende Fabrikate aus Zelluloid, wie Spielwaren, Toilettenartikel, Bürstenrücken und ähnliches in Berlin überhaupt nicht hergestellt, während in der Provinz und in Süddeutschland in dieser Ware Tausende von Arbeitern beschäftigt sind.

In der Knopffabrikation sind übrigens Kunstmassen aller Art zu weitgehendster Verwendung gelangt. Infolge der günstigen Mode bildet der Knopf einen wichtigen Schmuck an Kleidern, Kostümen und Mänteln, so ist es denn kein Wunder, daß die größte Phantasie in der Herstellung von Knöpfen, namentlich in Perlmutter, entfaltet wird und selbst die höchsten Preise für schön dekorierte Artikel angelegt werden. Wenn nun auch das Rohmaterial, weißes wie graues und schwarzes Perlmutter eine derartige Höhe im Preise erreicht hatte, wie seit Jahrzehnten nicht gezahlt wurde, so helfen sich die Fabrikanten fast alle damit, daß sie Kombinationen von anderen Materialien in Verbindung mit Perlmutter und Perlmutterglanz bringen. In erster Reihe wird hierzu die Kunstmasse Galalith verwendet, die in Verbindung mit Perlmutter sehr schöne Effekte hervorbringt und deshalb in großen Mengen verarbeitet wird. Die Preise für Galalith sind infolge der starken Nachfrage nach diesem Stoffe natürlich ebenfalls im Anziehen begriffen. Aber auch einige andere Kunstmassen werden bereits auf den Markt gebracht, die in Verbindung mit Perlmutter für die Zwecke der Knopffabrikation geeignet sind. B.

Neue Filmfabrik. Vor einigen Tagen wurde in Theon-les-Vosges (Frankreich) unter der Firma „La Cellophane" eine neue Gesellschaft gegründet, welche die Herstellung von Films und dergl. aus Viskoselösungen bezweckt. Die „Cellophane" Ges. übernimmt die Patente, Verfahren und maschinellen Einrichtungen der Firma „Teintureries et Blanchisseries de Theon-les-Vosges" und des Herrn Dr. Brandenberger, Direktor dieser Firma. Ausser Film wird noch ein sehr schönes, neues Produkt unter der Bezeichnung „Feuille artificielle" in den Handel gebracht.

Deutsche Konit-Gesellschaft m. b. H. in Strelau. Die mit 342000 Mk. Stammkapital arbeitende Gesellschaft führt die Dampfkorkenfabrik (früher Gebr. Cohn-Berlin) weiter, ferner fabriziert dieselbe den unter dem Namen „Konit" bekannten Korkfußboden nach dem System Pink von Kaehein, ferner Kunstmarmor mit Naturpolitur nach zu Patent angemeldeten Verfahren.

Elberfeld. Dem Prospekt der Vereinigten Glanzstoffabriken A.-G. über die $2^1/_2$ Millionen Mark neuen Aktien von 1913, die nunmehr zur Berliner Börse zugelassen sind, entnehmen wir, daß in dem mit 3,05 Mill. Mk. bilanzierten Effektenkonto enthalten sind 75000 Francs von total $1^1/_2$ Mill. Francs Aktien der „La Soie Artificielle" in Paris, außerdem 300 Genusscheine dieser Gesellschaft (Dividende zuletzt 27,92 Frcs. für die Aktie und 9,61 Frcs. für den Genusschein), 800000 Kr. von total 4 Mill. Kr. Aktien der Ersten Oesterreichischen Glanzstoffabriken A.-G. in Wien (Dividende 10 Prozent) und 23750 £ von total 125000 £ Aktien der British Glanzstoff Mfg. Co. in Flint (Dividende 0). Außerdem enthält das Effektenkonto noch einige sonstige Beteiligungen, die mit 405000 Mk. zu Buche stehen und nom. 2,05 Mill. Mk. deutsche und preußische Staatspapiere. An die drei genannten Firmen sind die entsprechenden Auslandspatente der Gesellschaft für die Kunstseidefabrikation abgegeben. Der Buchwert der Effekten war in 1912 um 485246 Mk. auf oben genannten Betrag von 3,05 Mill. Mk. reduziert worden, da eine Abschreibung auf die Anteile der Gesellschaft an der Internationalen Zelluloseester G. m. b. H. vorgenommen wurde, die in der Bilanz pro Ende 1913 laut Prospekt nach Abgabe einer Unterbeteiligung nur noch mit einer Mark zu Buche stehen werden. Die gesamten Beteiligungen warfen in 1912 86891 Mark ab.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12o. K. 50605. Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Azetylzellulosen; Zus. z. Anm. K. 50333. Knoll & Co., Chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 28. II. 12.

12o. K. 50960. Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Azetylzellulosen; Zus. z. Anm. K. 50333. Knoll & Co., Chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 1. IV. 12.

28a. S. 36206. Verfahren zur Behandlung von Leder, Häuten und Fellen mit harzartigen und paraffinartigen Körpern zwecks Erhöhung der Wasserundurchlässigkeit und zur Behebung der Schlüpfrigkeit. William Norco Smith und John Durrant Larkin, Buffalo, New-York, V. St. A. 26. IV. 12.

81e. G. 30455. Anlage zum Lagern und Abfüllen feuergefährlicher Flüssigkeiten mit tief liegendem Lagerbehälter und in dessen Flüssigkeit aufgestellter Förderpumpe. Grümer & Grimberg, G. m. b. H, Bochum. 27. XI. 09.

22g. Sch. 44099. Unentzündliches und nicht explodierendes Lösungsmittel für eingetrocknete Oelfarben- und Lackanstriche; Zus. z. Pat. 234264. Sigmund Schwimmer, Budapest. 11. VI. 13.

22h. J. 15954. Verfahren zur Herstellung eines im Alkohol unlöslichen bezw. schwerlöslichen Siegel- u. Flaschenlackes. Josef von Jasiński, Warschau. 16. VIII. 13.

22h. St. 18152. Möbelpolitur. Robert Strauß, Untertürkheim-Stuttgart, Württ. 28. I. 13.

22i. A. 21756. Zelluloidlösung als Klebemittel. „Ago" Lederkitt-Industrie-Gesellschaft m. b. H. Triest. 15. II. 12.

Erteilungen:

29b. 269787. Verfahren zur Herstellung haltbarer Kupfersalze für Kupferoxydammoniakzelluloselösungen. Glanzfäden-Akt.-Ges., Berlin. 16. XII. 08.

Gebrauchsmuster.

55c. 584314. Vorrichtung zur Herstellung von Papierfäden. Karl Bergmann, Meißen. 29. IX. 13.

78c. 584388. 584389. 584390. Nitriervorrichtung mit Kühler im Mischbehälter. Ver. Eisenhütten u. Maschinenbau-A.-G., Barmen. 25. VI. 13.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. Februar 1914	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.-, Ausl. M. 22.-, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ¤ Zusend. f. d. Redakt. an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bez. sow. für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW 2, Paul Heyse-Str. 26.	4. Jahrgang Nr. 3

Ueber Isoliermaterialien der Elektrotechnik und ihre Prüfung.

Von Prof. Dr. F. W. Hinrichsen, Berlin-Zehlendorf.

In letzter Zeit ist in einer Anzahl von Heften dieser Zeitschrift eine ausführliche Zusammenstellung* derjenigen Patente erschienen, die sich mit der Herstellung von künstlichen Isolierstoffen für elektrotechnische Zwecke befassen. Schon der große Umfang der einschlägigen Patentliteratur weist auf die hervorragende technische Bedeutung der künstlichen Isoliermaterialien hin. In der Tat spielt die Auswahl geeigneter Isoliermittel bei der Herstellung elektrischer Anlagen eine große Rolle. Die Voraussetzung für die Anwendung des elektrischen Stromes in der Technik und im täglichen Leben ist nämlich größtmögliche Betriebssicherheit. Je höher die benutzten Betriebsspannungen anstiegen, umso mehr mußte Wert darauf gelegt werden, daß nur noch die stromleitenden Teile einer Anlage selbst aus Metallen bestanden, während alle übrigen Teile gute Isolation aufweisen mußten. Nur dadurch ist es ja möglich, daß die Gefahren die auch heute noch mit der Benutzung hoch gespannter Ströme verknüpft sind, auf ein Mindestmaß herabgedrückt werden, indem z. B. Kurzschluß möglichst vermieden wird. Gleichzeitig hiermit wurden naturgemäß die Anforderungen, die man an ein gutes Isoliermaterial stellen mußte, immer höher. Die altbekannten in der Natur vorkommenden Isolatoren reichten bald für die verschiedenen Verwendungszwecke nicht mehr aus. Es entstand eine neue Industrie künstlicher Isolierstoffe, von deren Mannigfaltigkeit die vorerwähnte Zusammenstellung von Patenten beredtes Zeugnis ablegt.

Das außerordentlich große Angebot von derartigen neuen Isoliermaterialien brachte für den Konstrukteur, der sie verwenden wollte, die neue Aufgabe, an Hand leicht ausführbarer Prüfungen sich ein Bild davon zu machen, für welche besonderen Verwendungszwecke ein gerade vorliegendes Material seinen Eigenschaften nach geeignet sei. Neuerdings ist diese wichtige Aufgabe durch eine besondere Kommission des Verbandes deutscher Elektrotechniker, die sich aus Vertretern der Erzeuger- und Verbraucherkreise zusammensetzte und in enger Fühlung mit dem Kgl. Materialprüfungsamt in Berlin-Lichterfelde und der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Berlin-Charlottenburg zweckmäßige Prüfungsverfahren ausarbeitete, zu einem vorläufigen Abschluß gebracht worden. Die Vorschläge der Kommission zu einem vollständigen vorläufigen Arbeitsplan für die vorzunehmenden Prüfungen sind auf der letzten Tagung des Verbandes deutscher Elektrotechniker im Herbst 1913 zum Beschluß erhoben worden. Es ist beabsichtigt, zunächst durch Prüfung möglichst zahlreicher im Handel befindlicher Isolierstoffe nach den im Arbeitsplan vorgesehenen einheitlichen Prüfungsverfahren einen Ueberblick über den gegenwärtigen Stand der Technik und damit zugleich die Grundlagen für eine spätere Klassifizierung der Isolierstoffe hinsichtlich ihrer Eignung für bestimmte Verwendungszwecke zu gewinnen. Sobald genügende Erfahrungen vorliegen, hofft man auch für Isolierstoffe in ähnlicher Weise bestimmte Normen aufstellen zu können, wie sie z. B. im Falle von Gummiaderleitungen sowohl für das leitende Metall (Kupfer) wie auch für die Gummimischung durch den Verband deutscher Elektrotechniker bereits eingeführt sind.

Die Anforderungen, die an ein modernes Isoliermaterial gestellt werden müssen, sind sehr zahlreich. An erster Stelle stehen die elektrischen Eigenschaften, zumal eine möglichst hohe Durchschlagsfestigkeit. Man versteht hierunter den Widerstand, den das Material dem Durchschlagen eines elektrischen Funkens entgegensetzt. Je höher die Durchschlagsfestigkeit ist, eine umso höhere Spannung ist auch erforderlich, um eine Probe von bestimmter Dicke zu durchschlagen.

Man hat diese Konstante anfänglich insofern überschätzt, als man sich überhaupt damit begnügte, ausschließlich die elektrischen Eigenschaften als maßgebend für die Brauchbarkeit und Güte eines Isoliermateriales anzusehen. Dies ist jedoch nicht immer richtig; zumal bei niedrigeren Spannungen braucht die Durchschlagsfestigkeit oft genug nicht als allein ausschlaggebend betrachtet zu werden, da sie in vielen Fällen den erforderlichen Betrag ohnehin um ein vielfaches übertrifft. In den Sicherheitsvorschriften des Verbandes deutscher Elektrotechniker ist für jede Betriebsspannung,

*) Jahrgang III (1913), S. 364 ff.

für welche ein Isolierstoff Verwendung finden soll, ein um einen bestimmten Betrag höherer Wert festgelegt, den das Isoliermaterial mindestens erreichen muß. So müssen z. B. Gummiaderleitungen bis zu 4000 Volt die doppelte Spannung bei der Prüfung aushalten; bei 6000 Volt beträgt die zu gewährleistende Spannung 10000, bei 10000 15000 Volt. Derartige Beträge werden aber bei den handelsüblichen Isoliermaterialien meist noch erheblich übertroffen.

Neben den elektrischen Eigenschaften wird für viele Konstruktionszwecke besonderer Wert auf mechanische Festigkeit des Isolierstoffes zu legen sein. Z. B. liegt auf der Hand, daß Materialien, die etwa zu Schalttafeln usw. verwendet werden sollen, genügende Festigkeit besitzen müssen, damit nicht etwa die an ihnen befindlichen Kontaktstellen Veränderungen ihrer Lage erfahren können.

Mit der mechanischen Festigkeit hängt die Wärmebeständigkeit eng zusammen. Für die meisten Verwendungszwecke wären Materialien, die z. B. schon bei geringer Temperaturerhöhung weich werden und dadurch leicht Formänderungen erleiden, unbrauchbar. Die Anforderungen, die an die Wärmebeständigkeit gestellt werden, sind je nach den Verwendungszwecken der Isoliermaterialien sehr verschieden. Für manche Zwecke ist selbst Porzellan, das erst bei sehr hohen Temperaturen, z. B. im elektrischen Lichtbogen, schmilzt, nicht mehr brauchbar.

Nicht zu verwechseln mit dem Begriffe der Feuerbeständigkeit ist der der Feuersicherheit. Nach den bereits vorher erwähnten Sicherheitsvorschriften des Verbandes deutscher Elektrotechniker gilt als feuersicher ein Gegenstand, der nicht entzündet werden kann oder nach Entzündung nicht weiter brennt. Hierher gehört also z. B. das Porzellan, das, wie schon hervorgehoben, im Gegensatz zu seiner Feuersicherheit doch nicht in allen Fällen als feuerbeständig gelten kann. Die Forderung der Feuersicherheit von Isoliermaterialien ist häufig von großer Wichtigkeit, da die gesamte Betriebssicherheit oft genug, z. B. im Falle eines Kurzschlusses, in hohem Maße hiervon abhängt. Bei brennbaren Isolierstoffen, wie etwa Hartgummi, ist naturgemäß stets die Gefahr vorhanden, daß im Falle eines Kurzschlusses das Isoliermaterial selbst in Brand gerät und dadurch zur Quelle von Feuersgefahr wird.

Von anderen Eigenschaften, die man von einem guten Isoliermaterial fordern muß, sei an dieser Stelle noch möglichst geringes Wasseraufnahmevermögen erwähnt. Viele, namentlich stark poröse Stoffe sind hygroskopisch. Durch Wasseraufnahme wird aber in der Regel die Durchschlagsfestigkeit stark herabgesetzt. Gelegenheit zur Wasseraufnahme ist ja immer vorhanden infolge der steten Anwesenheit von Wasserdampf in der Luft. In besonders hohem Maße ist dies naturgemäß der Fall, wenn sich elektrische Anlagen z. B. in der Nähe von Dampfmaschinen, in Wäschereien oder dergl. befinden.

Schließlich muß von einem guten Isoliermaterial möglichst lange Lebensdauer verlangt werden. Zumal organische Stoffe weisen Alterungserscheinungen auf, indem sie mit der Zeit ihre Eigenschaften ändern und dabei an Brauchbarkeit einbüßen. Als Ursache für diese Alterungserscheinungen kommen vornehmlich chemische Einflüsse in Frage. So wird z. B. Hartgummi im Laufe der Zeit durch Einwirkung von Sauerstoff aus der Luft, schneller noch durch Ozon, das häufig bei der dunklen elektrischen Entladung an Isolatoren auftritt, zerstört. Säurehaltiges Oel vermindert die Festigkeit von darin lagernden Gewebeteilen usw.

Nach den vorstehenden Darlegungen muß sich die Prüfung der Isolierstoffe sowohl auf die elektrischen wie auch auf die mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften erstrecken, wenn es sich darum handelt, ihre Brauchbarkeit für bestimmte Verwendungszwecke festzustellen.

An der Ausarbeitung geeigneter Prüfungsverfahren hatten auch hier wie in zahlreichen anderen Fällen in gleicher Weise die Erzeuger- und die Verbraucherkreise größtes Interesse: die Verbraucher, um sicher zu sein, für jeden besonderen Zweck geeignetes Material herauszufinden; die Fabrikanten, um Anhaltspunkte zu gewinnen, nach welchen Richtungen hin die von ihnen hergestellten Erzeugnisse noch verbesserungsbedürftig und -fähig seien.

Wie bereits eingangs erwähnt, ist die schwierige Aufgabe der Ausarbeitung geeigneter Prüfungsverfahren für Isolierstoffe der Elektrotechnik durch einen vom Verbande deutscher Elektotechniker eingesetzten Ausschuß, in dem sowohl Fabrikanten- und Verbraucherkreise wie auch die beiden bereits genannten behördlichen Prüfungsanstalten, Materialprüfungsamt und Physikalisch-technische Reichsanstalt vor kurzem zu einem vorläufigen Abschluß gebracht worden.

Bei dem großen Umfang der gestellten Aufgabe war man gezwungen, sich zunächst, um überhaupt in absehbarer Zeit zu greifbaren Ergebnissen gelangen zu können, darauf zu beschränken, den Kreis für die vorzunehmenden Prüfungen verhältnismäßig eng zu ziehen. Man entschloß sich daher, vorerst nur Vorschriften für künstliche Isolierstoffe und für Betriebsspannungen bis nicht mehr als 500 Volt auszuarbeiten. Die Arbeiten der Kommission führten zur Vereinbarung zahlreicher meist neuer Prüfungsverfahren. Diese wurden sodann auf eine Auswahl von 16 verschiedenen Fabrikaten, die sämtlich typische Vertreter bestimmter Gruppen von künstlichen Isolierstoffen darstellten, angewandt.

Entsprechend den vorher aufgeführten Anforderungen, die an ein gutes Isoliermaterial heutzutage zu stellen sind, erstreckten sich die Untersuchungen auf folgende Punkte:

A. Mechanisch-technische Eigenschaften.
  a) Festigkeitseigenschaften.
  b) Bearbeitbarkeit.

B. Wärmebeständigkeit.
  a) Wärmefestigkeit.
  b) Feuerbeständigkeit gegen Zündung.

C. Chemische Eigenschaften.

D. Elektrische Eigenschaften.

Die Prüfungen zu A.—C. wurden im Kgl. Materialprüfungsamte, die zu D. in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt durchgeführt.

Um wenigstens einen angenäherten Begriff der geleisteten Arbeit zu geben, die übrigens gleichzeitig auch erhebliche Kosten verursachte, sei hervorgehoben, daß mit jedem der 16 Materialien folgende Versuchsreihen durchgeführt wurden:

Zu A. 1. Biegungsfestigkeit. 2. Druckfestigkeit. 3. Schlagdruck. 4. Schlagbiegung. 5. Härte. 6. Lochfestigkeit. 7. Haftfestigkeit von Bolzen. 8. Haftfestigkeit von Schrauben.

Zu B. 1. Druckfestigkeit bei höheren Wärmegraden. 2. Wärmebeständigkeit (Durchbiegung). 3. Veränderungen der Materialien bei Warmlagerung in trokkener Luft von 100°. 4. Veränderungen der Materialien durch Warmlagerung im Wasserdampf (100°) und durch wiederholtes Abkühlen. 5. Verhalten der wassergetränkten Materialien gegenüber 25maligem Frostwechsel. 6. Feuerbeständigkeit.

Zu C. 1. Aktive Einwirkung der Materialien auf eingepreßte Metallteile. 2. Passive Widerstandsfähigkeit gegenüber folgenden Stoffen: Wasser (hygroskopisches Verhalten, qualitativ und quantitativ), Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Ammoniak (wässerige Lösung und Dampf), Natriumhypochlorit (Bleichlauge), schwellige

Säure, Kalilauge, Mineralöl, Rüböl, Benzol, Benzin, Spiritus, Seewasser, Paraffin, ozonisierte Luft.

Zu D. 1. Elektrischer Durchgangswiderstand. 2. Oberflächenwiderstand. 3. Durchschlagsspannung. 4. Einfluß chemischer Einwirkung (Wasser, Schwefelsäure, Ammoniakdampf, Schmieröl) auf Durchgangs- und Oberflächenwiderstand. 5. Einfluß von Belichtung und Witterung. 6. Verhalten der Materialoberfläche nach Verbrennung durch den Lichtbogen 7. Einwirkung höherer Temperaturen auf Oberflächen- und Durchgangswiderstand.

Schon aus dieser kurzen Zusammenstellung kann man ersehen, wieviel Arbeit erforderlich war, um sämtliche vorgenannten Prüfungen an 16 verschiedenen Materialien durchzuführen. Dabei muß man noch bedenken, daß vielfach erst ganz neue Apparate zu konstruieren waren, ferner, daß jede Versuchsreihe stets eine mehr oder weniger große Anzahl von Einzelversuchen umfaßte.

Die Proben wurden in Form von Stäbchen, Platten und Körpern von bestimmten Abmessungen durch die Fabrikanten eingeliefert. Die Ergebnisse wurden, soweit angängig, zu Güteziffern für die einzelnen Eigenschaften jeden Materiales zusammengefaßt. An Hand der geschilderten umfassenden Versuche konnte man ein ungefähres Bild gewinnen, innerhalb welcher Grenzen sich die technisch wichtigsten Eigenschaften der untersuchten handelsüblichen Isolierstoffe bewegten.

Um nun durch Prüfung möglichst sämtlicher im Handel befindlicher und neu in den Handel gelangender Isoliermaterialien einen möglichst vollständigen Ueberblick über den gegenwärtigen Stand der industriellen Leistungen auf diesem Gebiete zu gewinnen und auf Grund dieser Kenntnis die Klassifizierung der Isolierstoffe und die Aufstellung von Normalien vorbereiten zu können, erschien es empfehlenswert, aus dem vorstehend wiedergegebenen umfangreichen Arbeitsplan nur wenige Haupteigenschaften herauszugreifen. Andernfalls wäre zu befürchten gewesen, daß die Kosten zu hoch geworden wären, die Arbeit infolge des bei Durchführung sämtlicher Prüfungen erforderlichen hohen Zeitaufwandes zu sehr in die Länge gezogen und der Endzweck der Untersuchung unter Umständen in Frage gestellt worden wäre. Infolgedessen entschied man sich für die vor kurzem veröffentlichten, vom 1. Juli 1913 ab gültigen Prüfvorschriften für die gekürzte Untersuchung elektrischer Isolierstoffe. Diese umfassen folgende Prüfungen:

A. Mechanische und Wärmeprüfung. 1. Biegefestigkeit. 2. Schlagbiegefestigkeit. 3. Kugeldruckhärte. 4. Wärmebeständigkeit. 5. Frostbeständigkeit (kommt nur in Betracht für Materialien, die im Freien Verwendung finden). 6. Verhalten in der Flamme.

B. Elektrische Prüfung. 1. Oberflächenwiderstand. 2. Lichtbogensicherheit.

Probenform und Versuchsausführung sind genau vorgeschrieben. Wo angängig, werden Normalapparate für die Untersuchung benutzt. Bei allen Versuchen, welche zahlenmäßige Ergebnisse liefern, werden bestimmte Güteziffern angegeben, deren jede bestimmten erreichten Zahlenwerten entspricht. Je besser ein Material ist, um so höher ist auch die Güteziffer, die zur Zeit von 0 bis 5 betragen kann. Hierdurch ist erreicht, daß bei etwaigen späteren höheren Leistungen der Industrie durch Einführung höherer Güteziffern ein weiterer Ausbau möglich ist.

Im einzelnen sei folgendes hervorgehoben:

I. Probenform. Als Normalformen für die Versuche sind Platten und Flachstäbe anzuwenden, deren Abmessungen folgende sind:

Stäbe { Dicke $a = 1,0$ cm
Breite $b = 1,5$ cm
ganze Länge $L = 12,0$ cm

Platten { Dicke 1,0 cm
Fläche 12 · 15 cm.

Für die Untersuchung eines Isolierstoffes sind insgesamt 40 Normalflachstäbe und 20 Platten erforderlich.

Die elektrische Prüfung kann an Material, das sich in der Plattengröße nicht herstellen läßt, auch ausgeführt werden, wenn sich auf den Stücken ebene Flächen von 10 · 2 cm befinden.

II. Versuchsausführung.

A. Mechanische und Wärmeprüfung.

1. Biegefestigkeit.

α) 3 Versuche mit dem Material im Anlieferungszustand;

β) 3 Versuche nach 30tägiger Lagerung in Petroleum bei Zimmertemperatur.

Versuchsausführung nach Abb. 1. Die Kraft P greift in der Mitte zwischen den beiden Auflagern A A mit einer Druckfinne an, deren Schneidewinkel 45°, deren Abrundung $r = 2,5$ mm beträgt. Die Kanten der Auflager A A sind bei ρ nach $r = 1$ mm zu brechen.

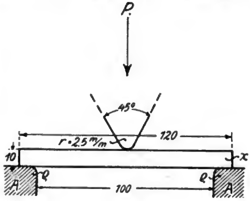


Abb. 1.

Stützweite gleich 100 mm.

Für stoßfreie Belastung und einwandfreie Kraftmessung ist Sorge zu tragen. Ferner ist darauf zu achten, daß die Probe auf den Widerlagern A A satt aufliegt.

Die Probe ist mit folgenden Laststufen je 2 Minuten lang zu beanspruchen:

	Vergleichszahl
$P = 15,8$ kg, d. s. $\rho_B = 158$ kg/qcm	$G = 1$
$P = 31,6$ kg, d. s. $\rho_B = 316$ kg/qcm	$G = 2$
$P = 47,4$ kg, d. s. $\rho_B = 474$ kg/qcm	$G = 3$
$P = 63,2$ kg, d. s. $\rho_B = 632$ kg/qcm	$G = 4$
$P = 79,0$ kg, d. s. $\rho_B = 790$ kg/qcm	$G = 5$

Die Vergleichszahlen G gelten als erreicht, wenn der Stab die Belastung P 2 Minuten getragen hat, ohne zu Bruch zu gehen oder wenn bei stark biegsamen Stoffen die Gesamtdurchbiegung in der Mitte kleiner als 5 mm bleibt.

Für die Feststellung der Gesamtdurchbiegung ist Ablesung am Millimetermaßstab hinreichend.

(Schluß folgt.)

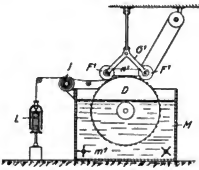
Ueber Papier- und Zellstoffgarne.

Regierungsrat Dr. K. Süvern, Berlin-Lichterfelde.

(Fortsetzung von Seite 24).

Kellner beschreibt in seinem Patent 73601 weiter das Einrollen der Faserfilzstreifen auf einer Siebbahn, die so gestaltet ist, daß der über der ganzen Metalltuchbreite auflaufende oder mitgenommene Faserstoff sich zu einzelnen, voneinander getrennten Streifen verfilzt. Zu diesem Zwecke ist über dem umlaufenden Metalltuch entweder ein Rost angebracht, der nur durch seine Schlitze den Faserbrei durchtreten läßt, oder das Metalltuch enthält Reihen größerer Maschen, durch die der ganze Faserbrei abläuft, oder es enthält dichter gewebte Längsstreifen, die gar keine Flüssigkeit durch-

Fig. 5



lassen. Auch durch Verlöten der Siebmaschen oder Belegen mit Tuch-, Filz- oder Gummibändern können die undurchlässigen Trennungsstreifen erzielt werden. So ist auf Figur 6 das Metalltuch D der Zylindermaschine durch die undurchlässigen Bänder e³ in Ringe zerlegt, die die Faserfilzstreifen bilden. Das Einrollen der Faserfilzstreifen geschieht durch die Walzen F¹ (s. auch Figur 5), die über m, n angetrieben werden, das Traggestell G¹ erhält durch den Exzenter g¹ eine hin- und hergehende Bewegung. Während bei den bisher erwähnten Einrichtungen der Patentschrift 73601 das Einrollen stets bald nach der einen, bald nach der entgegengesetzten Querrichtung der Faserfilzstreifen erfolgte, erfolgt bei den nun zu besprechenden Einrichtungen des Kellnerschen Patentes das Einrollen stets nach einer und derselben Richtung, so daß die Windungsrichtung in dem erzielten Vorgespinstfaden stets die gleiche ist. Es wird

Fig. 6

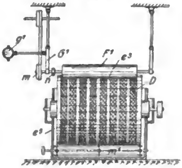
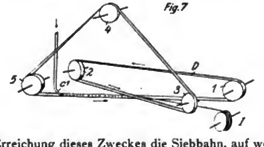
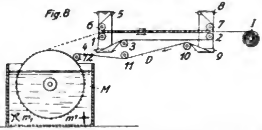


Fig. 7



zur Erreichung dieses Zweckes die Siebbahn, auf welcher sich der Faserfilz bildet, derart über sich selbst zurückgeleitet, daß der in Rücklauf befindliche Siebbahnteil den Faserfilz auf dem im Vorlauf befindlichen Siebbahnteil einrollt und abstreift. So wird nach Figur 7 der durch das Rohr c¹ auf das Siebband gelangende Faserstoff verfilzt zu einem Streifen, welcher dadurch eingerollt wird, daß das über Führungsrollen 1, 2, 3, 4 und 5 laufende Siebband zwischen den Rollen 2 und 3 den den Faserfilzstreifen tragenden Siebbandteil, ihn berührend, überkreuzt. Hierdurch wird der Filzstreifen eingerollt und der derart gebildete Faden vom Siebbande abgestreift, um auf die Rolle I aufgewickelt zu werden.

Fig. 8



In Figur 8 ist das über den Zylinder laufende siebartige Gewebe derart über die Rollen 1—12 geführt, daß sich die zwischen den Rollen 6—7 und 1—2 laufenden Gewebeteile beide von dem Zylinder wegbewegen. Hierbei sind die Rollen 6 und 2 einerseits und 7 und 1 andererseits derart gegeneinander verstellt, daß die erwähnten Teile des Gewebes sich nicht vollständig decken, sondern in einem spitzen Winkel einander überkreuzen. Infolgedessen werden die Faserfilzstreifen fast während ihres ganzen Weges zwischen den Rollen 1 und 2 eingedreht und verlassen in Gestalt eines Fadens die Rolle 2, um auf die Rolle I aufgewickelt zu werden. Die dem Patent 73601 entsprechende amerikanische Patentschrift 470588 beschreibt auch die Faserfilzbildung durch Absaugen. Die zerkleinerten Gespinstfasern werden trocken gegen ein endloses, umlaufendes Band gesaugt, dort verdichtet und dann abgenommen. Das Wasserdichtmachen der Fäden erzielt Kellner durch unlösliche, in der Faser erzeugte Tonerdeseifen oder durch Chromleim oder Albuminlösung. Die beim Trocknen angewandte Hitze bringt diese Stoffe zum Schmelzen bezw. Gerinnen, wodurch die Fäden Festigkeit und gutes Aussehen erhalten.

Das in dem Kellnerschen Patent beschriebene Trommelsieb mit den aufgelegten Streifen aus undurchlässigem Material, zwischen denen sich die Faserfilzstreifen bilden, findet sich auch in dem D. R. P. 79272 Kl. 76 vom 16. II. 1892 von Gustav Türk in Lend Gastein (schweiz. P. 5363). Hier wird noch hervorgehoben, daß das über die undurchlässigen Streifen spülende Stoffwasser noch alle über die durchlässigen Teile seitlich hervorstehenden Fasern derart fortschwemmt, daß eine Verstärkung der Faserbänder an beiden Rändern der Streifen stattfindet, was noch durch ein Spritz-

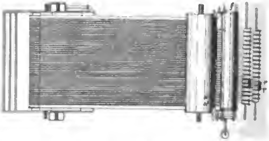


Fig. 9 (Oberansicht).

rohr verstärkt werden kann. Die gebildeten Faserstreifen a^1, a^2, a^3 usw. (Fig. 9) werden durch ein Filztuch f (Fig. 10, senkrechter Schnitt zu Fig. 9) von der Siebtrommel abgenommen und unter der Walzenpresse d, d^1 entwässert, worauf sie an der oberen blanken Walze d

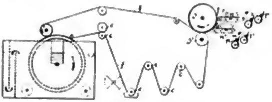


Fig. 10 (Seitenansicht).

haften bleiben. Ein kammartig eingeschnittener Schaber s nimmt die gebildeten Faserstreifen von der Walze d ab und überliefert sie dem Frottierwerk n, während ein voller Schaber s (unten) die Fäden an das Frottierwerk n^1 überliefert. Die Frottierwerke sind mit wasserdichten Gummiblättern überzogen. Die durch die Frottierwerke zusammengerollten Faserstreifen werden auf die Spulen p aufgerollt und dann als Vorgarn verwendet.

Der zeitlichen Aufeinanderfolge nach sind nun wieder verschiedene Verfahren zu behandeln, die von fertigem Papier, nicht von losen Faserstoffen ausgehen. Zunächst zu erwähnen sind einige Emil Claviez bezw. der Kunstweberei Claviez & Co. patentierte Verfahren und Einrichtungen, Fäden aus gedrehten Papierstreifen herzustellen (D. R. P. 93324 Kl. 76 vom 5. V. 1895, amerik. P. 604319 und 604350, brit. P. 23942/1895, schweizer. P. 11830). Die aus einem Papierband mittels einer beliebigen Schneidvorrichtung geschnittenen Streifen werden aufgespult und jede Spule 2 (Fig. 11, 12) wird in einer sich um ihre senkrechte

Fig. 12

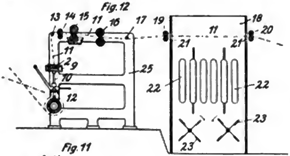
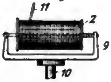
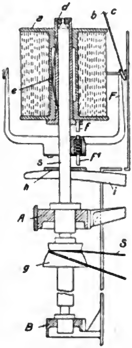


Fig. 11



Achse 10 drehende Gabel 9 wagerecht angeordnet. Beim Abziehen des Papierstreifens 11 von der Spule wird durch die durch den Antrieb 12 erfolgende Drehung der Gabel, an der die Spule teilnimmt, dem Faden der erforderliche Draht erteilt. Der so gedrehte Faden wird durch ein Frottierwerk 14 geführt, wodurch er gerundet wird. Er geht dann durch eine Feuchtvorrichtung 15, welche z. B. aus einem in einem Becken gelagerten Walzenpaar besteht, wird dort mit Flüssigkeiten behandelt, die ihm die erforderliche Geschmeidigkeit und Glanz geben und kommt danach an ein zweites Frottierwerk 16, welches mit größerer Geschwindigkeit arbeitet als 14. Hier wird der Faden etwas gestreckt und vergleichmäßigt. Der Faden wird dann in der Trockenvorrichtung 18 getrocknet, 22 sind Heizkörper und 23 Ventilatoren, und schließlich wird er aufgespult. Der Faden soll zur Herstellung von Papiergewebe allein dienen oder in Verbindung mit anderem Fasermaterial verwendet werden oder als Füllkette für die Unter- und Oberware der Teppichgewebe dienen. Erwähnt sei hier noch, daß in der amerikanischen Patentschrift 604349 davon die Rede ist, daß die durch das Zerschneiden der Papierbahn erhaltenen Streifen mit Klebstoff getränkt werden sollen, damit die Streifen sich besser aufspulen lassen. Auf den Spulen werden dann die Streifen durch in die Spulen eingeleiteten Dampf gedämpft, wodurch der Klebstoff wieder ausgewaschen wird. Hingewiesen sei ferner auf die in dieser Patentschrift und in der schweizerischen Patenschrift 11830 beschriebene Schneidvorrichtung, bei der eine Messerwalze in mittels Hebel auf- und abbewegbaren Armen gelagert ist, wodurch sie an eine unter ihr befindliche Walze angelegt werden kann, über die das Papierband läuft. Dieses wird dadurch in schmale Streifen zerschnitten. Weitere Ausbildungen dieser eben erwähnten Claviezschen Verfahren enthält das D. R. P. 101034 Kl. 76 vom 8. X. 1897, das schweizerische Patent 18606 und das britische Patent 222 4/1898, worin Claviez eine Maschine zur Herstellung eines Fadens aus Papier in Verbindung mit Fasermaterial und eine Spindel zum Drehen von Papierstreifen zur Herstellung eines Papiergespinstes beschreibt. Das D. R. P. betrifft die Spindel für Papierstreifen allein, die beiden anderen Patentschriften beziehen sich auf die Mitverwendung von Fasermaterial. Da jedoch aus ihnen die Verarbeitung von Papier allein mühelos abgeleitet werden kann, seien sie statt der deutschen Patentschrift ihrem wesentlichen Inhalte nach wiedergegeben. Die Spule a (Fig. 13) nimmt den etwa 2—3 mm breiten Papierstreifen b und den Fadenteil c aus beliebigem Fasermaterial auf. Die Spule a sitzt auf der Hülse d, vorzugsweise aus Messing, auf der sie durch eine Feder e festgehalten wird. Die Hülse d sitzt lose auf der Spindel s. An der Spindel s ist der Flügel F fest angeordnet, so daß er jede Drehung der Spindel mitmachen muß. Die Spindel ist gelagert in zwei Schienen A und B und erhält ihren Antrieb durch die Schnurrolle g. Durch die Drehung der Spindel s wird die Hülse d mit der Spule a mitgenommen, dadurch erfolgt ein Zusammendrehen der Fäden b und c unter Vermittlung des Flügels F.

Fig. 13



Eine weitere Ausführungsform dieser Erfindung hat Claviez damit gegeben, daß er den Papierstreifen und die Seele aus beliebigem Fasermaterial getrennt voneinander gehalten hat, und zwar hat er zu diesem Zwecke die Spule a nur für den Papierstreifen bestimmt und für das Fasermaterial eine besondere Spule vorgesehen, von der aus die Seele aus Fasermaterial durch eine im Innern der Spindel s angebrachte Bohrung nach oben abgeführt wird. Das Zusammendrehen mit dem Papierstreifen erfolgt kurz oberhalb von d. Der von der Spindel abgeleitete, zusammengedrehte Faden kann für Webzwecke noch nicht verwendet werden, da er einerseits noch zu spröde ist, andererseits noch viele hervorstehende Fäserchen besitzt. Er würde ein ungleichmäßiges Gewebe ergeben. Um den Faden zu glätten und geschmeidig zu machen, leitet der Erfinder ihn durch eine Oese und über eine Führungswalze nach einer

Walze, die sich in einem Behälter mit einem geeigneten Imprägniermittel dreht. Als solche nennt der Erfinder Stärke, Dextrin, harzsaures Paraffin (?) oder Stearin, oder essigsaure Tonerde; gemeint sein dürfte die Bildung unlöslicher Tonerdeseifen. Das Imprägniermittel wird auf geeignete Temperatur angeheizt, der darin behandelte Faden wird durch ein Nitschelwerk geglättet und dann aufgespult. Die hierfür geeignete Vorrichtung ist z. B. in der schweizerischen Patentschrift 18606 dargestellt. Erwähnt sei noch, daß die an der Spindel angebrachten Stifte f und f' (Fig. 13) dazu dienen, bei Betriebsstörungen einen sofortigen Stillstand der Spindel und der Spule zu ermöglichen und zu verhindern, daß der Faden sich abwickelt, was bei getrenntem Abstellen von Spindel und Spule eintreten würde, da die Spule mit der Hülse infolge der ihr innewohnenden lebendigen Kraft sich weiter dreht.

Zur Ausführung des bereits erwähnten Verfahrens der amerikanischen Patentschrift 500627 (vergl. Kunststoffe 1914, Seite 23, linke Spalte) haben die Erfinder G. H. Ellis und J. F. Steward eine vervollkommnete Einrichtung in der amerikanischen Patentschrift 568299 vom 22. IX. 1896 beschrieben. Der aus der Mitte einer flachen Scheibe abgezogene Papierstreifen wird, nachdem er zu einer engen Röhre gewunden ist, in derselben senkrechten Richtung durch mehrere stählerne Führer gezogen und dadurch noch stärker zusammengedreht und dünner gemacht. Er wird dann nach mehrmaligem Richtungswechsel auf eine an der Maschine sitzende Spule aufgewickelt, die dadurch ihre Drehung erhält, daß durch eine Schnurscheibe die Drehung der die Papierscheibe enthaltenden Kapsel und der an ihr sitzenden, die erste Papierröhre bildenden hohlen Achse übertragen wird. Durch eine sinnreiche Einrichtung, deren Beschreibung hier zu weit führen würde, wird die Spule so bewegt, daß sie wenig bewickelt sich rasch und bewickelt langsamer dreht, damit der Faden immer unter demselben Zug von der Spinnvorrichtung abgezogen wird. Um die Widerstandsfähigkeit des Fadens zu erhöhen, wird er auf der Maschine mit einem Appreturmittel wie Wachs oder Graphit überbürstet (13 Zeichnungen). Das Behandeln eines Papierfadens mit einem trockenen Schmiermittel ist bereits in der amerikanischen Patentschrift 501970 von J. F. Steward erwähnt.

Die Fadenbildung erfolgt bei den bisher behandelten Verfahren durch Zusammendrehen, Nitscheln oder Durchziehen durch enge Oeffnungen, Trichter und ähnliche Einrichtungen. G. L. Brownell in Worcester hat dieses Durchziehen durch eine enge Oeffnung in seinem amerikanischen Patent 551615 vom 17. XII. 1895 (= brit. P. 15091/1892), welches eine Maschine zur Herstellung von Papiergarn zum Gegenstande hat, weiter ausgebildet. Auch er verwendet zur Fadenbildung eine zylindrische Bohrung, die trichterförmig zugespitzt ist und sich in eine noch engere Bohrung fortsetzt, durch die der Faden abgezogen wird. In die weitere Bohrung ragt die Spindel, eine zylindrische Stange, die an ihrem in die Bohrung reichenden Ende rechtwinklig abgeschnitten ist und etwas dünner ist als die Bohrung. Um diese senkrecht stehende Stange oder Spindel wird der Papierstreifen, der von einer Rolle abläuft, herumgeschlagen. Das geschieht dadurch, daß die Rolle nicht genau senkrecht steht, sondern etwas gegen die Spindel geneigt ist, der Streifen läuft also im spitzen Winkel auf die Spindel auf und bildet dort ein zunächst zylindrisches Rohr, welches beim Vorrücken gegen die trichterförmige Bohrung gleichmäßig gefaltet und zusammengezogen wird. Der gebildete Faden wird aus der engen Bohrung abgezogen, auf einem Flyer gezwirnt und aufgewickelt. Eine Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, daß eine Seite des Papierbandes angefeuchtet wird, während das Band zwischen Walzen hindurchgeht. Dadurch wird die Drehung des Bandes begünstigt. Wird ein Textilfaden mitverwendet, so geht er durch die in diesem Falle hohle Spindel hindurch. Die eben geschilderte Vorrichtung ist später von Fr. J. Shaw, Leominster, Mass., dazu benutzt worden, künstliches Rohr aus Papierstreifen herzustellen (Amer. P. 731714 und 731715 vom 23. VI. 1903). Er führt den zu verarbeitenden Papierstreifen zunächst durch Leimlösung, um dem Produkt einen besseren Zusammenhalt und größere Zähigkeit zu geben, arbeitet aber sonst in derselben Weise wie eben angegeben. Das erzeugte Rohr wird, wenn der Querschnitt nicht rund sein soll, noch zwischen Walzen hindurchgeführt, ehe es aufgewickelt wird. Einen flachen Faden erzeugt ferner W. M. Stevenson nach dem amerikanischen Patent 667601 vom 5. II. 1901 dadurch, daß er einen Faden aus z. B. Baumwolle lose mit einem Papierstreifen umwickelt. Eine Zwirnung oder dergleichen findet nicht statt, das Produkt war als Ersatz für Pampasgras oder Stroh gedacht und sollte für Flechtereien dienen, bei denen die Kürze der Pampasgräser und des Strohs störend war (1 Zeichnung).

Ebenfalls ohne Nitschel-, Würgel- oder Frottierwerke erreicht R. Kron jr. in Golzern i. S. eine Rundung und Verdichtung von schmalen, papierähnlichen Streifen aus kurzen Fasern durch einen besonders gebauten Bandtrichter (D. R. P. 136371 Kl. 76 vom 8. I. 1901). Durch diesen der Spinnmaschine vorgelegten Trichter werden die schmalen Streifen selbsttätig und allmählich aus der flachen Form zuerst in halbrunde hohle, dann in runde hohle, dann in spiralförmig eingerollte lockere und schließlich in kreisrunde volle Fäden übergeführt, wobei diese Umformung des Streifens in

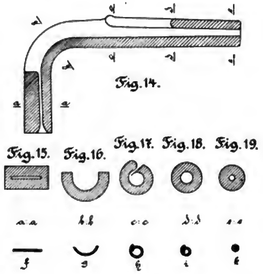


Fig. 14. Fig. 15. Fig. 16. Fig. 17. Fig. 18. Fig. 19.

einer Länge von 5—10 mm vor sich geht. Bei der nachfolgenden Drehung des so umgeformten Streifens wird ein gleichmäßiges, festes, gerundetes Garn erzielt, das nirgends seine papierähnliche Herkunft verrät und vermöge seiner Festigkeit und Gleichmäßigheit vorteilhafte Verwendung zu Kette und Schuß findet. Die Ursprungsform des in der Zeichnung stark vergrößerten Streifens ist bei f angegeben, während die halbrunde hohle bei g, die runde hohle bei h und die kreisrunde volle Form bei k zu sehen ist. Es ist dabei nicht durchaus notwendig, daß stets von der genau flachen Form f ausgegangen wird. In Figur 14 ist beispielsweise und stark vergrößert ein Trichter oder Durchzugskaliber im Längsschnitt und in den Figuren 15—19 in den entsprechenden Querschnitten nach den Linien aa, bb, cc,

dd, ee dargestellt. Der in den Trichter (Figur 15) einlaufende Streifen f rundet sich, rollt sich zusammen und verdichtet sich nach den stark vergrößerten Darstellungen g, h, i, k systematisch derart, daß er schließlich im Querschnitt k die Gestalt eines runden vollen Fadens annimmt.

(Fortsetzung folgt).

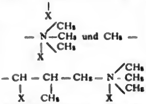
Tabellarische Uebersicht der Patente betreffend die Kautschuksynthese und die Herstellung der hierzu erforderlichen Ausgangsstoffe.

Ergänzung und Fortsetzung der tabellarischen Uebersicht in Nr. 18, II. Jahrg. 1912, der Kunststoffe.

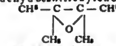
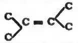
Zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch-Berlin.

1. Die Herstellung der zur Kautschuksynthese erforderlichen Ausgangsstoffe.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent	Verfahren
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	Oesterr. Patent Nr. 48351, amerik. Patent Nr. 1028938 und 1005217	Die durch erschöpfende Alkylierung von mehrsäurigen Basen erhältlichen Salze werden im Quaternäre Ammoniumbasen übergeführt und diese durch Erhitzen oder sonstwie zerlegt = Divinyl und andere aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als einer Doppelbindung.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	Brit. Patent Nr. 18935/1911, schweiz. Patent Nr. 58673, österr. Patent Nr. 56392	α-β-Dimethylallyldimethylamin und α-Methylallyldimethylamin werden dnrch die Hofmannsche Reaktion in Isopren und Erythren übergeführt
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	Oesterr. Patent Nr. 57055	Cyklohexanol oder seine Homologen werden ev. in Gegenwart von die Zersetzung hindernden Mitteln durch Erhitzen auf Temperaturen über 500° C zersetzt = Erythren und seine Homologen.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld	D. R.-Patent Nr. 251217 (11. I. 1911), brit. Patent Nr. 251/1912, schweiz. Patent Nr. 58670, franz. Patent Nr. 437387, österr. Patent Nr. 57059	Petroleum- bezw. Petroleumfraktionen oder -rückstände werden mit Hilfe heißer Kontaktkörper oder heißer Flächen zersetzt und aus den so erhältlichen Gasgemischen wird das Erythren abgeschieden.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	D. R.-Patent Nr. 253081 (9. IX. 1911), schweiz. Patent Nr. 55479 und 60539	Pinakon wird mit geringen Mengen von Schwefelsäure oder aromatischen bezw. aliphatischen Sulfosäuren erhitzt = β-γ-Dimethylerythren.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	Oesterr. Patent Nr. 56385, amerik. Patent Nr. 1002400	Pinakon wird mit den sauren Salzen der Schwefelsäure destilliert = β-γ-Dimethylerythren.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	D. R.-Patent Nr. 253082 (19. IX. 1911), Zusatz zu Patent Nr. 235311, schweiz. Patent Nr. 59561, amerik. Patent Nr. 1002399 und 1048967, österr. Patent Nr. 60761	Pinakon wird mit sauerreagierenden neutralen Salzen von Sulfosäuren mit Aminen destilliert = 2,3-Dimethylbutadien (1,3).
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	Oesterr. Patent Nr. 57288	Pinakon wird mit den sauren Salzen von Di- und Polysulfosauren destilliert = β-γ-Dimethylerythren.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	Schweiz. Patent Nr. 57302	Terpentin wird zersetzt und das gebildete Isopren der Energiequelle sofort entzogen.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	Schweiz. Patent Nr. 60242 Zusatz zu Patent Nr. 59152	Methylcyklohexan wird durch einen heißen Kontaktkörper zersetzt und aus dem erhaltenen Gasgemisch das Erythren isoliert.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	D. R.-Patent Nr. 254529 (13. I. 1912), brit. Patent Nr. 12620/1912, franz. Patent Nr. 452785, amerik. Patent Nr. 1065159 und 1065160	3-Oxybutyldimethylamin und 2-Methyl-3-Oxybutyldimethylamin werden mit Schwefelsäure erhitzt = 1-Dimethylaminobuten-3 und 1-Dimethylamino-2-methylbuten-3. Diese lassen sich zu Erythren bezw. Isopren abbauen.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	Brit. Patent Nr. 19919/1911, schweiz. Patent Nr. 58672, franz. Patent Nr. 439416, österr. Patent Nr. 60705	Man destilliert Halogenammoniumhalogenide der Formel $CH_3-CH(NR_3X)-CH_2-CH_2X$ u. dgl. mit Alkali- oder Erdalkalihydrat = Erythren und Isopren.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	D. R.-Patent Nr. 261642 (24. XII. 1911), franz. Patent Nr. 451827	1,3-Glykole der Formel: $\frac{R}{R}\!>C(OH).CH.R.CR(OH)CH<\!\frac{R}{R}$ (R = H oder Alkyl) werden mit wasserabspaltenden Mitteln derart erhitzt, daß die gebildeten Kohlenwasserstoffe möglichst schnell aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden = Kohlenwasserstoffe mit 2 konjugierten Doppelbindungen.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	Brit. Patent Nr. 24549/1911	Terpentin oder dgl. werden in einem Gefäß mit Rückflußkühler im Vakum zersetzt unter Abziehen des gebildeten Isoprens.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	Brit. Patent Nr. 448/1912, franz. Patent Nr. 442149, amerik. Patent Nr. 1050077, österr. Patent Nr. 61467	Cyklohexane, ihre Homologen oder Derivate (mit Ausnahme des Cyklohexanols) werden mittels heiße Körper erhitzt = Erythren.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	D. R.-Patent Nr. 261876 (31. V. 1912)	Halogenwasserstoffsaures 1-Dimethylaminobuten-3 bezw. 1-Dimethylamino-2-methylbuten werden erhitzt = Erythren und Isopren.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	Oesterr. Patent Nr. 61473	β-γ-Dimethylerythren wird der Autopolymerisation in Gegenwart des fertigen Produktes unterworfen = Kondakow'sches Produkt.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent	Verfahren
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	D. R.-Patent Nr. 262 553 (21. III. 1912)	Cyklopentan seine Homologen und Derivate werden so bei Gegenwart von mit Zerzetzung fördernden Mitteln bei gewöhnlicham oder verminderten Druck eventuell mit als Verdünnungsmittel dienenden Gasen mit Hülfe von heißen Kontaktkörpern oder heißen Flächen zersetzt und aus dan so gebildeten Gasgemizchen wird das Erythren abgeschieden.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	D. R.-Patent Nr. 262 884 (26. VII 1912) Zusatz zu Patent Nr. 241 895. Zus. z. franz. Pat. Nr. 425 967	Die Erhitzung des Cyklohexanols oder seiner Homologen wird in einen aus Quarz, Platio oder dgl odrr die Zerzetzung befördernden Stoffen bestehenden Stoffen vorgenommen = Erythren.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	D. R.-Patent Nr. 263 016 (7. VI. 1912), franz. Patent Nr. 458 677, brit Patent Nr. 2777/1913	Crotonylalkohol $CH_3CH = CH - CH_2OH$ wird mit Wasser abspaltenden Mitteln behandelt = Erythren.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	D. R.-Patent Nr. 263 066 (25. VI. 1912)	Monochlorbutylanglycolaetber $C_8H_{17}O_2Cl$ wird mit katalytisch Halogenwasserstoff und Wasser abspaltenden Mitteln behandelt = Erythran.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	D. R.-Patent Nr. 264 264 (21. VII. 1912)	Primärer oder sekundärer Butylalkohol wird ev. in Gegenwart von die Zersetzung befordernden Mittel auf höhere Temperatur erhitzt = Erythren.
Georg Merling und Hugo Köhlar in Elberfeld (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld).	Amerik. Patent Nr. 1 036 875 und 1 036 876	Man alkyliert α-oder Methyl- oder α-β-Dimethylallyldimethylamin vollständig und zersetzt die erhaltenen quaternären Ammoniumverbindungen = Izopren.
Carl Harries in Kiel (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld).	Amerik. Patent Nr. 1 038 359	Ein Butylenhalogenid wird mit einer Oxydverbindung eines Metallez von metzil basischem Charakter behandelt = Erythren.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	D. R.-Patent Nr. 267 040 Zusatz zu Patent Nr. 247 145, schweiz. Patent Nr. 58 674, franz. Patent Nr. 439 381, österr. Patent Nr. 60 704	Den Halogenammoniumhalogeniden  analog konstituierte Halogenammoniumhalogenide, in denen die mit dem Stickstoff verbundenen Methylgruppen ganz oder zum Teil durch die Aethylgruppe ersetzt sind, werden der Destillation mit ätzenden Alkalien oder Erdalkalien unterworfen = Erythren und Isoprao.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 251 216 (13. V. 1911), franz. Patent Nr. 440 130, österr. Patent Nr. 58 733	Dimethylallylen wird bei höherer Temperatur (300°) und zweckmäßig im Vakuum über Tooerden oder tonerdehaltige Materialien geleitet = Isopren.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 252 499 (23. V. 1911), österr. Patent Nr. 61 464	Hydrierte Kohlenwazserstoffe der Benzolreihe, die mindestens eine Doppelbindung enthalten, oder zolche Subztanzen, die in dieza Kohlenwasserztoffe übergeführt werdan können, werden nach ihrer Ueberführung in diese oder Zyklopentene für zich oder in Mischung mit indifferenten Gasen bei gewöhnlichem oder besser verminderten Druck auf höhere Temperaturen erhitzt = α-γ-Butadian oder seioe Deriate.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.	D. R.-Patent Nr 255 519 (15. III. 1911), brit. Patent Nr. 10 826/1911, amerik. Patent Nr. 1 026 418, 1 026 419 und 1 026 420, österr. Patent Nr. 56 749, franz. Patent Nr. 434 586 nur Zusatzpatent Nr. 17 511	Dihalogenparaffine, Monohalogenalkylene od. Halogenalkohole bezw. deren Ester werden bei höherer Temperatur und zweckmäßig vermindertem Druck mit katalytizch Halogenwasserstoff oder solchen und Wasser bezw. Säure abzpaltenden Substanzen behandelt = Diolefine.
Badizche Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.	Brit. Patent Nr. 18 356/1911, franz. Patent Nr. 435 312	In Izopentan wird 1 atom Halogen eingeführt, dann mit Halogenwasserstoff abspaltenden Mitteln behandelt, dann halogenisiert, daß 2 Atome Halogen eintreten, und dann mit halogenabspaltendeo Mitteln behandelt = Isopren.
Bzdische Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.	Schweiz. Patent Nr. 56 842 und 58 139	Trimethylaethylenbromid bezw. -chlorid wird mit halogenwasserstoffabzpaltenden Mitteln bei Abwesenheit von Alkobol erhitzt = Isopren.
Badische Aoilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.	Schweiz. Patent Nr 57 769, österr. Patent Nr. 58 178	Dämpfe von Dipenten werden in verdünntem Zustand auf hohe Temperaturen erhitzt = Isopren.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigzhafen a. Rh.	D R.-Patent Nr. 256 717 (15. V 1912), frans. Patent Nr. 17 496 Zusatz zu Pateot Nr. 417 275, brit. Patent Nr. 9471/1913	Pinakon oder Pinakolin werden mit katalytizch wirkenden Substanzeo unter vermindertem Drucke erhitzt = 2,3-Dimethylbutadien (1,3).
Badizcha Aoilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigahafen a. Rh.	Brit. Patent Nr. 21 519/1911	Di- oder höber polymerizierte Produkte des Izoprenz oder dgl. (außer des Dipentens) werden dampfförmig durch auf 500—700°C erhitzten Platindraht in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien übergeführt.
Dr. Hermann Staudinger in Zürich (Badische Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafan a. Rh.)	D. R.-Patent Nr. 257 640 (4. IX. 1910), amerik. Patent Nr. 1 065 182	Die Dämpfe von monozyklischen Terpeokohlenwasserstoffen von der Art dez Dipentens werden auf höhere Temperaturen erhitzt = Izopren.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.	Brit. Patent Nr. 27 387/1911, schweiz. Patent Nr. 58 411, franz. Patent Nr. 441 619	Tetrahydrobenzolkohlenwasserstoffe oder Cyklopentane werden erhitzt = 1,3-Butadiene.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.	Schweiz. Patent Nr. 59 796	Δ_1-Tetrahydrotoluol wird auf höhere Temperaturen (Rotglut) erhitzt = Isopren.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent	Verfahren
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 263017 (1. VI. 1912), brit. Patent Nr. 18653/1912, franz. Patent Nr. 450461	Normalpentene oder deren Derivate oder Verbindungen, die unter den in Betracht kommenden Verhältnissen in diese übergehen, werden, zweckmäßig in Gegenwart von Katalysatoren auf höhere Temperaturen erhitzt = Isopentene oder deren Derivate.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.	Franz. Patent Nr. 452246	Man behandelt das Gemisch von Kohlenwasserstoffen des Petroleums, das Normal- und Isopenten enthält, mit Chlor, daß sich zunächst Monochlorderivate bilden, diesen letzteren entzieht man durch Destillation die mehrfach halogenierten und nicht angegriffenen Kohlenwasserstoffe, die Monochlorderivate behandelt man mit Halogenwasserstoff entziehenden Stoffen und unterwirft das Gemisch der Olefine der Einwirkung von Salzsäure und gewinnt schließlich Isopren.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 264007 (30. IX. 10)	Trimethylaethylenbromid $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!CBr - CHBr \cdot CH_3$ wird mit organischen Basen behandelt = Isopren.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 264008 (15. III. 11)	Dihalogenparaffine oder Monohalogenalkylene werden dampfförmig bei höherer Temperatur und zweckmäßig unter verändertem Druck mit festen halogenwasserstoffbindenden Stoffen behandelt — mit Ausnahme von Dihalogenisopentan = Diolefine.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 267553 (8. VIII. 12)	Auf 2·3- oder 2·4-Dihalogen-2-methylbuten oder Gemische beider oder mit Halogenmethylbuten läßt man Salze organischer Säuren (Natriumazetat) einwirken = Methylbutenolester.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 268100 (9. VIII. 12) Zusatz z. Pat. Nr. 255519 und 268101 (11. II. 13) Zus. zu. Pat. Nr. 255519	Methylbutenolester oder Methylbutenolester werden bei höherer Temperatur und zweckmäßig vermindertem Druck mit Mitteln behandelt, die katalytisch Säure abzuspalten vermögen = Isopren.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 268102 (19. XI. 12) Zus. zum Pat. Nr. 251216 französ. Pat. Nr. 17233 Zus. z. Pat. Nr. 440130 Brit. Patent Nr. 976/1913	Isopropylacetylen wird bei höherer Temperatur und am besten im Vakuum über Tonerde oder tonerdehaltige Stoffe geleitet = Isopren.
Oswald Silberrad in Buckhurst Hill.	Schweiz. Patent Nr. 55541 siehe D. P.-Pat. Nr. 240074	Terpentinöl wird auf 450-750° C. erhitzt = Isopren.
W. H. Perkin, Ch. Weizmann in Manchester, F. E. Matthews und C. H. Strange in London.	Schweiz. Patent Nr. 55932 Amerik. Patent Nr. 991453 österr. Patent Nr. 55516	Man entzieht dem Amylen 2 Atome Wasserstoff = Isopren.
Arthur Heinemann in London	Oesterr. Patent Nr. 56496	Terpentinöldämpfe werden durch Ueberleiten über fein verteiltes Kupfer oder Silber in der Hitze depolymerisiert = Isopren.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent	Verfahren
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin	D. R.-Patent Nr. 252160 (13. I. 11)	Auf die Butadiene der Formel $CH_2:C.CH:CH_2$ R (R = Wasserstoff oder Alkyl) läßt man Fettsäuren (Essigsäure) unter Zusatz eines Kondensationsmittels (konz. Schwefelsäure) einwirken = Ester der Butenole = Ausgangsstoffe für Isoprenderivate.
Arthur Heinemann in London	Schweiz. Patent Nr. 57300	Terpentinöldämpfe werden über ein Metall der Kupfergruppe unter Erhitzen geleitet = Isopren.
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin	D. R.-Patent Nr. 260934 (13. I. 11)	Nopinen wird auf höhere Temperaturen (500—52°) erhitzt = Isopren.
Lucas Petros Kyriakides und Richard Blair Earle in Boston (Hood Rubber Company in Boston)	Amerik. Patent Nr. 1033180 und Nr. 1033328	Die Dämpfe von Valeraldehyd bezw. Hexylenoxyd:  werden über erhitzte, entwässernde Katalysatoren bei 400—500° C. im Vakuum geleitet = Isopren bezw. β-γ-Dimethylbutadien.
W. H. Perkin in Manchester, F. E. Matthews und E. H. Strange in London	Oesterr. Patent Nr. 60702	Ein substituiertes Aethylen, das die Struktur  enthält, wird mit einem Halogen behandelt und jedem Molekül des entstehenden Dihalogenderivates werden zwei Moleküle Halogenwasserstoff entzogen = Kohlenwasserstoffe mit konjugierter Doppelbindung.
Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich	D. R.-Patent Nr. 264245 (29. XII. 11)	Das aus natürlichen Ausgangsmaterialien stammende Rohbutadien wird nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs erhitzt, die Kohlenwasserstoffe vom Charakter des Azetylens werden entfernt und das Butadien durch Fraktionierung gereinigt.
Otto Neuck in St. Petersburg	D. R.-Patent Nr. 264902 (15. V. 12)	Die Alkohole des Fuselöls werden einzeln oder gemischt nach der Dehydratation in entsprechende Kohlenwasserstoffe der Einwirkung elektrisch erhitzter Metalldrähte oder erhitzten Platinschwammes ausgesetzt = Isopren und Erythren.
Dr. Hermann Staudinger in Zürich	D. R.-Patent Nr. 264923 (15. VIII. 11) Zus. z. Pat. Nr. 258640	Gemische von Terpenkohlenwasserstoffen, die bei der Polymerisation von Isopren oder seiner Homologen zu kautschukähnlichen Produkten als Nebenprodukte entstehen, werden im Vakuum erhitzt = Isoprene.
Dr. Karl Engler in Karlsruhe i. B. und Dr. Hermann Staudinger in Zürich	D. R.-Patent Nr. 265172 (28. IV. 12)	Die Dämpfe von Rohpetroleum, von Petroleumdestillaten und -rückständen werden in verdünntem Zustande erhitzt = Butadien und seine Homologen.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent	Verfahren
Dr. Iwan Ostromislensky u. Gesellschaft für Fabrikation von Gummiwaren „Bogatyr" in Moskau	D. R.-Patent Nr. 266402 (10. I. 12) brit. Patent Nr. 6301/1912 franz. Patent Nr. 442960 österr. Patent Nr. 58854	Die Verdampfung des Dipentens oder seiner Homo- und Analogen wird in Gegenwart indifferenter Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol, Naphthalin) vorgenommen und die gasförmige Mischung auf höhere Temperaturen erhitzt = Isopren oder seine Homologen.
Richard B. Earle in Massachusetts (Hood Rubber Company in Boston)	Amerik. Patent Nr. 1050354	Man unterwirft Dimethylaethylenpalmitinsäure der trockenen Destillation = Isopren.
Henry Dreyfus	Franz. Patent Nr. 448711	Man stellt Zwischenprodukte für die Kautschuksynthese durch Vereinigung von Chlorderivaten, von Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten mit Hilfe von Metallsalzen (Kupferchlorür usw.) oder Metallen der usw. (vgl. die sehr umfangreiche Patentschrift).
Karl Stephan in Charlottenburg Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schwerin in Berlin)	Amerik. Patent Nr. 1057680	Nopinen wird auf eine über seinem Siedepunkt liegende Temperatur erhitzt, die entstehenden Dämpfe werden kondensiert und das darin befindliche Isopren wird isoliert.
Court Groß in Christiania	D. R.-Patent Nr. 266403 franz. Patent Nr. 459988	Terpentinöldämpfe werden mit Kupferoxyd als Katalysator in Isopren übergeführt.
Arth. Heinemann in London	Brit. Patent Nr. 1953/1912 franz. Patent Nr. 453452	Gemische von Dämpfen von Terpentinöl und (überhitztem Wasserdampf werden über erhitzte Flächen geleitet = Isopren.
F. E. Matthews, E. H. Strange u. H. J. Wheeler Bliss in London	Brit. Patent Nr. 3873/12 franz. Patent Nr. 453748	Ein primäres oder sekundäres Glykol oder beide gemischt, werden ev. in Gegenwart eines Katalysators und eines Entwässerungsmittels erhitzt = Butadien und seine Homologen.
Francis Edward Matthews, Edward Halford Strange u. Henry James Wheeler Bliss in London	Brit. Patent Nr. 12771/1912 franz. Patent Nr. 458093	Glykolanhydrid wird halogenisiert und als Dampf werden ihm 2 Moleküle Halogenwasserstoff entzogen = Butadien.
F. E. Matthews, H. J. Wheeler Bliss und H. M. Eder in London	Brit. Patent Nr. 17234/1812 franz. Patent Nr. 459871 und 460573	Dihalogenisierte Kohlenwasserstoffe werden ev. mit Wasser ev. in Gegenwart eines Katalysators erhitzt = Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.
W. H. Perkin u. T. E. Matthew in London	Brit. Patent Nr. 17235/1912	Butylen (außer 1. 2-Butylen) Butylalkohol, Butylhaloid, Butylaldehyd oder Aethylen werden erhitzt = Butadien.
William Marshall Calender in Beauregard (Guernsey)	Brit. Patent Nr. 17397/1912	Terpentindämpfe gemischt mit einem Oel oder Spiritus mit annähernd dem gleichen Siedepunkt, wie das Terpentin, werden durch ein erhitztes Rohr geschickt und die bei 90° übergehenden Anteile werden abgetrennt = Isopren u. dgl.
Albert Gerlach u. Rud. Koetschau in Hannover	D. R.-Patent Nr. 267079 (24. IX. 1912) und 267080	Oelsäure, ihre Isomeren und Homologen oder Oele, Fette und Wachse, die sich von den Säuren der Oelsäurereihe ableiten oder derartige Verbindungen enthalten, oder Wollfett oder andere cholesterinhaltige Stoffe werden ev. in Gegenwart von die Zersetzung befördernden Massen in Reaktionsgefäßen dem innigen Kontakt einer Wärmequelle so ausgesetzt, daß das Reaktionsgefäß außen nur bis ungefähr zum Siedepunkt der Masse, die inneren Wärmequelle jedoch auf eine höhere Temperatur gebracht wird = Erythren u. dgl.

(Schluß folgt.)

Ueber Naphtensäuren und deren Verwendung

Von Dr. P. M. Edm. Schmitz.

Die Sauerstoffverbindungen der Erdöle werden mit dem allgemeinen Namen „Erdölsäuren" bezeichnet. Neben ganz kleinen Mengen verschiedener Säuren der Fettreihe, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure etc., bilden die sog. Naphthensäuren den bei weitem überwiegenden Bestandteil dieser Gruppe. Wenn auch die Naphthensäuren an und für sich keine Kunststoffe sind, so haben doch die aus ihnen hergestellten chemischen Verbindungen, und ganz besonders die naphthensauren Salze derartige speziell die Kunststoffindustrie interessierende Eigenschaften, daß eine kurze Besprechung dieser noch wenig bekannten Körper von Interesse sein könnte.

Sämtliche Erdöle haben einen gewissen Sauerstoffgehalt. Derselbe ist von nicht oberflächlich gelegenen Rohölen im allgemeinen gering und nicht über 0,5%. Zur Darstellung von Naphthensäure aber eignen sich ganz besonders die Erdöle von Rußland und Rumänien, deren Hauptbestandteile die Naphthene bilden. Nachdem zum erstenmale Eichler im Jahre 1874 diese Verbindungen im Erdöl von Surachany (Dorf in der Nähe von Baku) nachgewiesen hatte, gab ihnen Markownikow 1883 den jetzt allgemein üblichen Namen Naphthensäuren.

Ohne näher auf die Arbeiten einzugehen, die zwecks Feststellung der chemischen Konstitution dieser Körper von den verschiedensten Forschern ausgeführt worden ist,[1]) so kann man heute mit ziemlicher Sicherheit, für die Naphthensäure, die Karboxylsäureformel annehmen. Vor allem spricht dafür die leichte Bildung von Amiden aus Naphthensäurechloriden oder Estern mit Ammoniak; daß man aber dabei wirklich Säureamide erhält und nicht Amidoketone oder Oxysäureamide, die sich aus Laktoalkoholen hätten bilden können, beweist die leichte Ueberführbarkeit in Amide nach der Hofmannschen Reaktion (Einwirkung von Hypobromid).

Nicht weniger schwer wiegt zugunsten der Karboxylformel die Tatsache, daß die Naphthensäuren mit sehr großer Leichtigkeit mit Alkoholen zu Estern und mit Glyzerin zu Glyzeriden zusammentreten, was weder Alkohole noch Laktoalkohole tun. Und schließlich spricht auch für die Karboxylsäurenatur der Naphthen-

[1]) Siehe: Engler-Höfer I. Band Seite 431; Gurwitsch: Wissenschaftliche Grundlage der Erdölbearbeitung 1913 p. 53; Schmitz, Bulletin de la Soc. Ind. Mülhausen T. LXXXIII (1913) p. 377 u. a.

säuren ihr ganzes Verhalten bei der Salzbildung: sie lassen sich in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Phenolphthaleïn mit fixen Alkalien ziemlich scharf titrieren; ihre Alkalisalze ähneln in ihrem Seifencharakter den Alkalisalzen der Fettsäuren; dieselben lassen sich durch doppelte Umsetzung mit Salzen der Erdalkalien oder der Schwermetalle in entsprechende Salze anderer Metalle überführen.

Berücksichtigt man noch die Thatsache, daß Naphthensäuren weder Brom- noch Chlorwasserstoff addieren und daß dieselben nicht zu entsprechenden Laktonen oxydiert werden können, auch nicht der Einwirkung von kaltem Permanganat unterliegen, so wird man wohl die besonders von Zaloziecki und Charitschkoff vorgeschlagene Laktoalkoholformel zugunsten der Karboxylformel aufgeben müssen.

Wie sich nun die Naphthensäuren in den verschiedenen Erdöldestillaten vom Benzin bis zum Zylinderöl verteilen, ist bis heute noch nicht definitiv festgestellt worden. Ich entnehme aus einer diesbezüglichen noch nicht veröffentlichten Arbeit folgende Daten, die ich graphisch dargestellt habe. Zu diesem Zwecke wurde ein Russisches Roh-Erdöl vom Bakuer Rayon (Balachany) wie üblich zuerst ohne, dann mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Das Rohöl hatte ein spez. Gew. bei 15° C. = 0,8721 und eine Säurezahl = 2,14. Von jeder einzelnen Fraktion wurde das spez. Gewicht und die Säurezahl bestimmt. Der im Kolben zurückgebliebene Teer war vollkommen neutral und hatte das spez. Gew. 0,940. Die erhaltenen Resultate sind aus der Figur 1 ersichtlich. Mithin zeigt also die Fraktion 0,8720 der gewöhnlichen Bakuer Naphtha, die größte Azidität und enthält also auch die größte Menge Naphthensäuren.

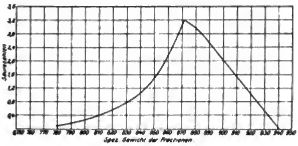


Fig. 1.

Die Naphthensäuren werden nicht speziell hergestellt, sondern man erhält dieselben in Form von Naphthenseifen in den sog. Natronabfällen der Petroleum- und Schmierölraffinerien. Unter Natronabfällen versteht man die Laugen, mit denen die Destillate nach der Säurebehandlung gewaschen werden. Aus diesen Laugen wird das Rohgemisch dieser Säuren durch Ansäuren der alkalischen Laugen gewonnen.

Wir können somit zwei Sorten von Naphthensäuren erhalten, die eine aus den Abfallaugen der Leuchtölraffinerie, die anderen aus der Schmierölreinigung. Da nun in Rußland das Leuchtöl oder Brennpetroleum mit dem Namen Kerosin bezeichnet ist, so werden die aus der Reinigung der Leuchtöle gewonnenen Säuren gewöhnlich als Kerosinsäuren oder Kerosin-Naphthensäuren benannt. In Wirklichkeit sind diese Säuren die einzigen, welche man ohne Schwierigkeiten durch einfaches Ansäuren der Abfallauge erhält und werde ich dieselben zuerst besprechen. Das Rohgemisch dieser Säuren bildet ein rötliches, verhältnismäßig dünnes Oel von penetrantem und unangenehmem Geruch. Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 0,950 und 0,980, ist aber gewöhnlich 0,967 bei 15° C. Die Säurezahl ist stets mindestens 230 und höchstens 270, im Durchschnitt beträgt sie gewöhnlich 247. Die Jodzahl ist immer unter 4 und übersteigt nur selten 1,8, woraus der gesättigte Charakter der Kerosinnaphthensäuren zu schließen ist.

Folgende Zahlen zeigen, welche Menge Kerosinnaphthensäuren jährlich in Rußland produziert werden. Die Abfallaugen der Leuchtölreinigung enthalten im Durchschnitt 14,96% Naphthensäuren, was einem Gehalte von 0,5% Naphthensäure im Leuchtöldestillat entspricht. Berechnet man die Jahresproduktion von Leuchtöl resp. Kerosin in Baku auf 1 212 000 tons, so erhält man ca. 6000 tons Kerosinnaphthensäuren. Zu dieser Menge kommen noch die Naphthensäuren der anderen russischen Petroleumzentren, sowie der rumänischen und kann man also die jährliche Produktion an Naphthensäuren auf 10–12000 tons berechnen. Der Preis der Naphthensäuren beträgt heute wegen ihrer Verwendung als Seifensurrogat loco Baku 37 Mk. die 100 kg. Dank den Bemühungen der Internationalen Petroleumkommission sind Schritte eingeleitet worden, um diesen Säuren denselben Zolltararif wie für Olein, nämlich 3 Mk. per 100 kg aufzulegen.

Will man die einzelnen Naphthensäuren aus dem Rohgemisch ausscheiden, so ist der beste Weg die Esterifizierung des Säuregemisches und fraktionierte Destillation der Ester, die um etwa 50° niedriger als die freien Säuren und unzersetzt sieden.

Man kann auch die Naphthensäuren, falls sie vorerst im Vacuo umdestilliert worden sind, dann weiter ohne nennenswerte Zersetzung unter gewöhnlichem Luftdruck fraktionieren. Im allgemeinen und speziell für die Technik wird man aber stets mit dem Rohgemisch von Kerosinsäuren arbeiten. Es seien hier die wichtigsten Verwendungsmöglichkeiten erwähnt.

Die Naphthensäuren können zur Holzimprägnierung verwendet werden oder auch nach Angaben von Chercheffsky[1]) zum Regenerieren von Kautschuk (D. R. P. 218 236 1908), da dieselben die merkwürdige Eigenschaft besitzen, bei 125–150° vulkanisierten Kautschuk aufzulösen und durch ihre Affinität zum Schwefel denselben fast vollständig zurückzuhalten. Dasselbe Patent erwähnt auch noch die Eigenschaft der Naphthensäuren, Harze im allgemeinen aufzulösen bei Temperaturen von 200—225°. Schließlich sei noch auf ihre Verwendung als Antiseptika aufmerksam gemacht, beruhend auf den bekannten Arbeiten von Kubzis und Chlopin. Dieselben schlugen schon 1905 vor, die Karbolsäure durch Naphthensäure zu ersetzen und 1907 habe ich selbst empfohlen, sich statt gewöhnlicher Seife der Natronseifen der Naphthensäuren zu bedienen zwecks Herstellung von Lysol oder ähnlicher Desinfektionsmitteln.

Die Natron- und Kalisalze der Naphthensäuren bilden Schmierseifen, die in Benzin und Alkohol leicht löslich sind und in wässeriger Lösung gut schäumen. Dank dieser Eigenschaft und besonders der großen Reinigungskraft haben die durch direkte Aussalzung aus den Abfallaugen gewonnene Natronseife in Rußland eine sehr weitgehende Verwendung für die Fabrikation von billigen Seifen gefunden. Zu diesem Zwecke werden die Natronseife resp. Naphthensäure mit Kalk, Harz, Baumwollöl und Palmöl verarbeitet. Die daraus hergestellten Seifen sind harte, gut schäumende Seifen und haben nicht mehr den unangenehmen Geruch der reinen Naphthenseife. Auch wird dieser Geruch vermittels Nitrobenzol etwas verdeckt.

Die Salze der Schwermetalle bilden zum Teil harte, zum Teil mehr oder weniger weiche klebrige, so z. B. die Blei- und Zinnsalze, Massen, welche alle in Wasser

[1]) N. Chercheffsky, Les acides du Naphthe et leurs application. Paris 1910.

und Alkohol unlöslich sind. In Benzin und in Aether sind die meisten dieser Salze leicht löslich, mit Ausnahme vom Silbersalz, das in Benzin unlöslich ist.

Besonders erwähnenswert sind die Aluminiumsalze der Naphthensäuren, welche eine merkwürdige elastische Konsistenz haben; dieselben vermögen auch ähnlich wie die Mangansalze Benzin und Benzol selbst in verdünnter Lösung stark zu gelatinieren.

Zu erwähnen ist hier das D. R. P. 228858 vom 23. IV. 1908.[1]). Das von Chercheffsky angegebene Verfahren beruht darauf, Metallnaphthenate allein oder in Mischung von Naphthensäureglyzeriden mit natürlichem oder vulkanisiertem Kautschuk zu mischen, zwecks Herstellung elastischer als Ersatzmittel oder auch als Füllmittel brauchbarer Massen. Nach Angaben des Patentinhabers sollen sich dazu ganz speziell die Aluminium- und Bleinaphthenate eignen, welche nach ihrer Entwässerung mit etwa 10% Naphthensäureglyzerid (oder Rüböl) und 20% Harz bei etwa 180° verschmolzen werden.

Erhitzt man Naphthensäuren 2—3 Stunden mit Glyzerin bei 240—260°, so entstehen Glyzeride. Dieselben bilden dunkle dicke und sehr viskose Oele, die in Aethylalkohol schwer löslich sind, daher durch Auswaschen mit Alkohol von dem ungebundenen Glyzerin und Säure befreit werden können. Charitschkoff[2]) gibt folgende Zahlen für das von ihm hergestellte Glyzerid: Spez. Gew. 1,008 bei 15°; Verseifungszahl 180; Jodzahl 1,1. Wischin[3]) empfiehlt zuerst, durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Naphthensäure und Glyzerin das Dichlorhydrinester

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHO \cdot CO \cdot C_nH_{2n-1} \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

und dann aus diesem, durch Erhitzen mit 2 Molekülen Natriumsalz, das Triglyzerid darzustellen. Wischin erhielt auf diese Weise auch gemischte Glyzeride der Kerosinsäuren mit Oel- oder Stearinsäuren in Form von dicken Oelen oder talgartigen Fetten.

Phenolester der Naphthensäure sind neuerdings von Charitschkoff dargestellt worden, sie bilden stark antiseptische Oele.

Schließlich seien noch die Amide der Naphthensäuren erwähnt. Dieselben können leicht aus den Säurechloriden durch Eintragen derselben in überschüssiges Ammoniak (am besten in der Kälte) gebildet werden; sie können auch aus den Estern durch Erhitzen mit Ammoniak auf 150° oder aus der freien Säure durch Schmelzen mit Rhodanammonium dargestellt werden. Die aus dem Rohgemisch der Kerosinsäure hergestellten Amide bilden eine ziemlich scharf und eigenartig riechende kristallinische Masse, welche sich aus heißem Wasser, Benzol, Aether usw. leicht umkristallisieren läßt; dagegen sind dieselben in Benzin unlöslich. Die Amide sind gegen Alkalien sehr beständig.

Die Naphthensäuren sind in konz. Schwefelsäure leicht löslich; eine Sulfurierung findet aber dabei nicht statt, oder wenigstens nur in sehr begrenztem Maße. Nach Angaben von Gurwitch[4]) erhält man nach einstündigem Behandeln der Kerosinräuren mit 100%iger Schwefelsäure (1,84), bei Zimmertemperatur nur 1,84% Sulfosäure. Es wäre aber wünschenswert gewesen, den Schwefelgehalt der ursprünglichen Kerosinsäuren zu kennen. In der schon erwähnten Arbeit gebe ich an, daß die rohen Naphthensäuren ein Gehalt an Schwefel von 0,18% aufweisen. Nach Behandlung derselben mit 20% Schwefelsäure 1,84 war der Schwefelgehalt 0,2%; und doch muß man eine gewisse Einwirkung der Schwefelsäure auf die Atomverkettung der Naphthensäuren annehmen, denn die mit 20% Schwefelsäure behandelten Kerosinsäuren geben ähnlich dem Türkischrot-Oel bei der Türkischrotfärbung befriedigende Resultate und zwar ist die erhaltene Nüance nur wenig von der des echten Türkischrotöls abweichend, dagegen geben die nicht mit Schwefelsäuren behandelten Naphthensäuren keine intensive Rotfärbung.

Im Gegensatz zu den bisher behandelten Naphthensäuren der Kerosin- oder Leuchtöldestillate sind die Naphthensäuren der höheren Fraktionen noch sehr wenig untersucht, und kann auch z. Zt. die Frage, ob es auch Karboxylsäuren sind, noch nicht beantwortet werden. Es sei auch gleich bemerkt, daß je schwerer die Oelfraktionen sind, desto schwerer ist auch die Trennung der aus den Abfallaugen durch Säure sich ausscheidenden Naphthensäuren von dem mitgerissenem Oele. Während die bei der alkalischen Behandlung der niederen Destillate des Erdöls mitgelösten Kohlenwasserstoffe durch Kochen des alkalischen Auszugs der Naphthensäuren unter Durchleiten von Wasserdampf abgetrieben werden, so muß man schon zum Verfahren von Spitz und König greifen (Versetzen mit Alkohol und Ausschütteln mit Benzin oder Aether), um die alkalischen Auszüge der höheren Fraktionen von den Mineralölen zu befreien. Daß dies im Groß-Betriebe nicht ausgeführt werden kann, liegt auf der Hand, deshalb haben die zum Verkauf gebrachten Naphthensäuren einen nicht unbedeutenden Prozentsatz beigemischter Mineralöle.

Ich habe die Eigenschaften dieser Säuren anläßlich einer Arbeit über die in den alkalischen Abfällen der Oelreinigung enthaltenen Naphthensäuren[1]) zu folgender Tabelle zusammengestellt.

Naphthensäure aus	Säurezahl	Gehalt an Mineralöl	Spez.-Gew. bei 15° C.
leichtem Solaröl (0,878—0,883)	164,1	9,13%	0,9535
schwerem Solaröl (0,891—0,896)	134,7	16,6%	0,9435
Schindelöl (0,895—0,901)	102,6	29,0%	—
Maschinenöl (0,905—0,912)	70,0	48,0%	—

Nimmt man an, daß auch diese Säuren einbasisch sind, so käme man zu sehr hohen Werten für ihre Molekulargewichte. Die Destillation dieser Säuren scheint selbst in starkem Vakuum nicht ohne bedeutende Zersetzung vor sich zu gehen, da die Säurezahl dabei stark sinkt, und die Jodzahl zunimmt.

Die pyrogene Zersetzung der Naphthensäure sowohl der Kerosin- als der Oelsäuren ist eingehend studiert worden von Silvia Dulugea[2]) und ergab dieselbe für Kerosinsäuren = 46,8% Gaze, 41,1% Teer und 11,5% Koks; für Oelnaphthensäure 36,5% Gaze, 38,2% Teer und 24,9% Koks. Die beiden Teere enthalten reichliche Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe und sind dem Steinkohlenteer in vielen Beziehungen ähnlich.

Es ist zu hoffen, daß die zahlreichen Verwendungsarten, denen die Naphthensäuren im allgemeinen zugänglich sind, es erlauben werden, binnen kurzer Zeit, trotz des ihnen anhaftenden schlechten Geruchs, dieselben in der Kunststoffindustrie die ihnen gebührende Stelle zu sichern.[3])

[1]) Chemische Industrie 1908 p. 804.
[2]) Petroleum 3 102.
[3]) Petroleum 3 1066.
[4]) Dr. L. Gurwitch. Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung 1913 p. 62.

[1]) Matières grasses Octobre 1912.
[2]) Silvia Dulugea: L'action pyrogénée sur les acides naphthiques Institut Géologique 1912. Bukarest.
[3]) Für den Bezug von Naphthensäure wende man sich an die Firma Ferdinand Oswald, Mülhausen i. Elsaß.

Bücher-Besprechungen.

Die deutsche Leder- und Lederwarenindustrie. Die Hilfs- und Nebenindustriezweige derselben, sowie die einschlägigen Handelsgebiete in ihrer Entwicklung und heutigen Bedeutung. Bearbeitet von **Dr. Franz Jörissen.** In dreisprachigem Text (deutsch, englisch, französisch), mit zahlreichen Abbildungen, Tabellen und graphischen Darstellungen. — Druck und Verlag: Vereinigte Verlagsanstalten Gustav Braunbeck u. Gutenberg-Druckerei A.-G. in Berlin.

Dieses umfangreiche Werk dürfte besonders diejenigen unserer Leser interessieren, welche sich mit Kunstleder beschäftigen. — Nach einer allgemeinen geschichtlichen Uebersicht wird die neuzeitliche Entwicklung der Lederindustrie unter dem Einfluß von Wissenschaft und Technik behandelt, im besonderen: die Rohstoffe der Gerberei und Lederindustrie, die Ledererzeugung, die Lederwaren, die zugehörigen Industriezweige (Kunstleder, Gummischuhe), die Verwertung der Abfallprodukte, sowie die Hilfsindustrien. Weitere Abschnitte behandeln: Gewerbliche, hygienische und soziale Einrichtungen, Volks- und Privatwirtschaftliches, fachwissenschaftliche Bestrebungen, sowie Zollpolitisches, Zolltarif für die Lederindustrie, Veredlungsverkehr. — Im zweiten Teil werden (in Monographien einzelner Firmen aus den verschiedenen Branchen) Beispiele für die Entwicklung der deutschen Lederindustrie gegeben.

Die Schiedsgerichte in Industrie, Gewerbe und Handel. Ein Handbuch für Industrielle, Ingenieure und Kaufleute, sowie für Studierende aller Fachrichtungen der Technischen Hochschulen und der Handelshochschulen. — Auf Grund langjähriger eigener Erfahrung verfaßt von Dr. phil. et jur. **Julius Kollmann,** Professor an der Technischen Hochschule Darmstadt. — XIV und 529 Seiten. Geh. 13 Mk., geb. 14 Mk. — Verlag von R. Oldenbourg in München und Berlin.

In der Einleitung nennt der Verfasser folgende Vorzüge des schiedsrichterlichen Verfahrens, bei dem die Parteien in Rechtsstreitigkeiten den ordentlichen Rechtsweg ausschließen und die Entscheidung durch von ihnen gewählte Schiedsrichter herbeiführen. Zunächst wird — gegenüber dem ziemlich langwierigen Gang des ordentlichen Rechtswegs — ein rascherer Gang in der Erledigung gewerblicher Rechtsstreite erzielt. Sodann kann der Schiedsrichter auf Grund eigener Sachkenntnis und eigener industrieller Erfahrung entscheiden, was bei dem nur formal gebildeten und ganz auf besondere Sachverständige angewiesenen ordentlichen Richter nicht der Fall ist. Ferner kommt in Betracht die Verminderung der Kosten des Verfahrens, da der ordnungsgemäß herbeigeführte Schiedsspruch unter den Parteien die Wirkung eines rechtskräftigen gerichtlichen Urteils hat unter Wegfall des Instanzenzuges (Amtsgericht, Landgericht, O. L. G., Reichsgericht). Ferner besteht keinerlei Anwaltszwang; die Parteien können ihre Sache selbst führen oder sich durch eigene Beamte vertreten lassen, event. auch einen beratenden Ingenieur oder entsprechend geschulten Kaufmann als Vertreter zuziehen. Auch werden vor den Schiedsgerichten die meisten Streitsachen durch Vergleich erledigt, wodurch eine Entfremdung der Parteien bezw. Abbruch der geschäftlichen Beziehungen vermieden wird; die Schiedsrichter können auch eine weitergehende Tätigkeit im Sinne einer Rechtshygiene ausüben, d. h. sie können über die Entscheidung des vorliegenden Streitfalles hinaus für Klärung und Neuordnung von Verträgen tätig sein. Endlich könnte man anführen — was Autor m. W. nicht getan hat —, daß die schiedsgerichtlichen Verfahren dritten Personen gegenüber geheim bleiben, während die gerichtlichen Entscheidungen und damit oft Interna der Fabrik durch die Presse der Allgemeinheit übermittelt werden. — Namentlich auch für den Verkehr mit dem Auslande gewinnt die Institution des Schiedsgerichts eine immer größere Bedeutung in Rücksicht darauf, daß die Vollstreckung deutscher Gerichtsurteile im Auslande und ausländischer Gerichtsurteile in Deutschland den größten Schwierigkeiten begegnet und somit den Bedürfnissen des Geschäftslebens keine Rechnung trägt. Ausländische Schiedssprüche dagegen werden in Deutschland ohne besondere Schwierigkeiten vollstreckt und ebenso geschieht es schon jetzt mit den deutschen Schiedssprüchen bezüglich ihrer Vollstreckbarkeit in den meisten übrigen Kulturstaaten. Bestrebungen, die gegenseitige, an möglichst wenig Formen gebundene Vollstreckbarkeit der Schiedssprüche in allen Kulturländern durch internationale Vereinbarung zu sichern, sind seit Jahren im Gange und lassen ein baldiges befriedigendes Resultat erwarten. — Wenn trotz aller dieser Vorzüge die Institution der Schiedsgerichte bisher nicht so allgemein für die Entscheidung gewerblicher Rechtsstreitigkeiten in Anspruch genommen worden ist, wie es im wirtschaftlichen Interesse zu wünschen wäre, so liegt der Grund hiefür wesentlich darin, daß in den beteiligten Kreisen die Grundlagen und die Praxis des schiedsgerichtlichen Verfahrens nur ungenügend bekannt sind und deshalb die Auswahl der Schiedsrichter sehr häufig auf Schwierigkeiten stößt.

Das vorliegende Handbuch nun ist dazu bestimmt, sowohl der studierenden Jugend, als auch den in der Praxis stehenden Ingenieuren, Industriellen und Kaufleuten eine auf langjähriger, eigener Erfahrung des Autors beruhende Darstellung des Systems und der Praxis im schiedsgerichtlichen Verfahren zu bieten. Der erste Abschnitt gibt einen geschichtlichen Ueberblick, woraus zu ersehen ist, daß die Schiedsgerichte älter sind als die staatlichen Gerichte und geschriebenen Gesetze. Bei den alten Völkern sowohl als auch bis weit in unsere Zeitrechnung hinein wurden zur Entscheidung von Streitigkeiten erfahrene und angesehene Männer angerufen; ihr Spruch war endgültig und wurde ohne Widerrede befolgt. Der zweite Abschnitt (S. 47—144) gibt eine allgemeine Rechtsbelehrung unter Bezugnahme auf das geltende Reichsrecht; Schreiber dieses möchte empfehlen, bei der ersten Lektüre des Buches sich durch diese etwas spröde Materie nicht abschrecken zu lassen, sondern dieses Kapitel langsam und teilweise erst später gründlicher zu studieren. Beim Juristen kommt zuerst der Begriff, dann die Tat; beim Techniker und Industriellen umgekehrt! — Das schiedsrichterliche Verfahren nach geltendem Reichsrecht wird im dritten Abschnitt in allen Einzelheiten besprochen, so daß sowohl Schiedsrichter als auch Parteien sich orientieren können und damit die nötige Sicherheit erlangen. Auch die Kosten des schiedsgerichtlichen Verfahrens, Honorarvereinbarungen etc. werden eingehend besprochen. Die gesetzlichen Bestimmungen der deutschen Zivilprozeßordnung betr. Schiedsgerichte werden in einem Anhang am Schlusse des Buches mitgeteilt. Der vierte Abschnitt, dessen Lektüre zunächst betätigt werden sollte, bringt eine größere Zahl von Beispielen aus der Praxis der Schiedsgerichte. Autor weist in seinem Vorwort darauf hin, daß man beim Unterricht erfahrungsgemäß am besten von praktischen Beispielen ausgeht und an Hand derselben nach und nach in die verschiedenen Rechsgebiete eindringt. Wenn die Einteilung des Handbuchs auch eine etwas andere ist (und wohl auch sein muß), so kann der Leser doch zunächst einmal einige „Fälle“ studieren und sich so allmählich in den Geist des Buches hineinarbeiten. — Im fünften Abschnitt wird gezeigt, in welcher Weise es zu verhindern ist, daß Schiedssprüche gegen zwingendes Recht verstoßen. — Auf die ausländischen Schiedssprüche geht der Verfasser im sechsten Abschnitt ausführlich ein, während der siebente Abschnitt Vorschläge zur Reform der Gesetzgebung über das schiedsgerichtliche Verfahren bringt.

Referent hat seit langem sich mit der Frage der Schiedsgerichte befaßt und deren Zweckmäßigkeit u. a. auch in einem in der Zeitschrift „März“ (1912, Nr. 4) publizierten Aufsatze hervorgehoben, gleichzeitig aber darauf hingewiesen, daß die Technik des schiedsgerichtlichen Verfahrens viele Schwierigkeiten macht. Umso freudiger begrüßt Referent das Erscheinen dieses ausgezeichneten Lehr- und Handbuches von Prof. Kollmann, mit dem aufrichtigen Wunsche, daß dasselbe dazu beitragen möge, das Institut der Schiedsgerichte in allen gewerblichen und industriellen Kreisen immer mehr einzuführen. Escales.

Die Appretur der Woll- und Halbwollwaren. Von **E. Mundorf.** Mit 50 Abbildungen. Preis geb. 2,80 Mk. Leipzig 1912, Dr. Max Jänecke, Verlagsbuchhandlung.

Diese gedrängte leichtverständliche Darstellung der Appretur der Woll- und Halbwollwaren wird allen Interessenten sehr willkommen sein; gibt das Buch doch eine gut gelungene Uebersicht über sämtliche Appreturverfahren, so daß das Werk auch zu einem geschätzten Leitfaden für die Praxis, der schnelle Auskunft über im Betriebe auftretende Fragen zu geben vermag, sich eignet. Der Hauptteil des Werkes behandelt „Die Appretur“ und zerfällt in die Unterabschnitte: Reinigung der Ware, ihre Veredelung und ihre Charakterbildung (Appretur-Charakterarbeiten bei den gewöhnlichen Kleider-, Hosen-, Anzug-, Mäntel- und Paletotstoffen und bei den sogenannten welchen, pelz- oder fellartigen Paletotstoffen), ferner Appretur-Charakterarbeiten bei den Wolldecken, den Flanellen und den Tüchern. Die nächsten Teile befassen sich mit den Appreturarbeiten (Reinigungsarbeiten, Veredelungsarbeiten, Charakterarbeiten) denen sich wieder ein Kapitel über Rauhmaschinen anschließt. Der folgende Teil handelt über die Appreturverfahren. Wir finden hier Kapitel über Kahlappretur, Meltonappretur, Tuch- und Strichappretur, Strichvelourappretur, Ratinéappretur, Wolldeckenappretur. Der gut gelungene Inhalt, verbunden mit einer ansprechenden Ausstattung und mässigem Preis, werden dem Buche eine weite Verbreitung zu teil werden lassen.

Führer durch die Industrie- und Hafenanlagen von Mannheim, Rheinau und Ludwigshafen, herausgegeben von der „Rhein“-Verlags-Gesellschaft in Duisburg-Ruhrort. — **Ansiedlungsführer für Mannheim.** Unter Mitwirkung der Stadtverwaltung herausgegeben vom Verkehrsverein Mannheim. — **Der Industriehafen zu Mannheim.** Von Dr. S. Schott.

Mannheim ist nicht nur der größte Umschlags-, Speditions- und Handelsplatz am Oberrhein, seine Industrie ist auch bedeutender als die fast aller großen Handelsplätze Deutschlands. In der Nahrungs- und Genußmittel-, der Maschinen-, vor allem der chemischen Industrie und der mit ihr verwandten Zellstoff-, Gummi- und Zelluloidfabrikation steht es obenan. Zu dem gewaltigen Aufschwung Mannheims mit beigetragen haben die dortigen Hafenanlagen, die wohl den größten Binnenhafen Europas, jedenfalls den größten Rheinhafen darstellen. Der obengenannte Führer schildert nun — nach einem längeren einleitenden Aufsatz über „die Mannheimer Hafenanlagen und ihre wirtschaftliche Bedeutung“ die Häfen in Wort und Bild, nämlich die Mannheimer Staatshäfen, die Mannheimer Städtischen Industriehäfen,

die Häfen in Ludwigshafen a. Rh. und den Rheinauhafen nebst Industriegelände. — Die letzten Abschnitte des Buches geben eine Uebersicht über die in Mannheim beheimateten Groß-Reedereien sowie ein Verzeichnis der am Rheinschiffahrtsverkehr interessierten Firmen in Mannheim, Ludwigshafen und Rheinau. — Die Broschüre Ansiedlungsführer verfolgt den Zweck, in kurz zusammenfassender Darstellung einen allgemeinen Ueberblick über die wichtigsten Verhältnisse zu geben, die für eine Ansiedlung in Mannheim in Betracht kommen. — Die Schrift „Der Industriehafen zu Mannheim" ist anläßlich der Einweihung dieses Hafens erschienen und gibt den Werdegang und das Ergebnis dieses großartigen Unternehmens. — Für viele unserer Leser dürfte bei der Wahl eines geeigneten Ortes für neue industrielle Unternehmungen die nähere Kenntnis der Mannheimer Verhältnisse von Wert sein.

Adreßbuch der deutschen Gummi-, Guttapercha- und Asbest-Industrie nebst verwandter Geschäftszweige wie Kabel-, Zelluloid- und Linoleum-Industrie. XII. Ausgabe 1914. — Union, Deutsche Verlagsgesellschaft in Berlin-S. 61.

Das Adreßbuch enthält im Hauptteil (500 Seiten) ein nach Städten geordnetes Firmenverzeichnis mit Angaben über Geschäftsinhaber bezw. Direktor, Telefon, Geschäftsbetrieb etc. etc. — Vorangestellt ist ein nach dem Alphabet geordnetes Firmenverzeichnis mit Angabe der Seite des Hauptteiles, auf der die Firma zu finden ist. — Der dritte Teil bringt ein nach Waren geordnetes Bezugsquellenverzeichnis.

Vakuum-Kneter. Katalog der Firma Werner & Pfleiderer in Cannstatt-Stuttgart.

Das Kneten und Mischen ist ein Arbeitsvorgang, der bei sehr vielen Fabrikationen erforderlich ist. Von den bekannten „Universal"-Knet- und Misch-Maschinen der Firma Werner & Pfleiderer, Cannstatt-Stuttgart ist für viele Industrien besonders eine Spezialkonstruktion sehr wichtig, in der das Arbeiten unter vermindertem Luftdruck d. h. unter Vakuum und unter gleichzeitiger Erwärmung oder Abkühlung des Mischgutes vorgenommen wird. Die genannte Firma versendet z. Zt. ihren neuesten Katalog „Vacuum-Kneter" mit interessanten Abbildungen, wonach „Vakuum"-Maschinen bis zu 3000 Liter Fassungsvermögen geliefert wurden.

Patent-Bericht.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

Schweizerisches Patent Nr. 60988. Heimerich Carls in Berlin und C. Louis Ebert in Dresden. Klebstoff zum Aufziehen von Etiketten auf Wachstuch. Gemisch von Zelluloid, Harzstoffen, Alkohol und einem anderen flüssigen, Zelluloid und Wachstuchimprägnierungsmittel lösenden Mittel. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1070596. Gustav Fuenestueck (The S & H. Supply and Machinery Company) in Denver (Colorado). Masse zum Schließen von Löchern in Fahrradreifen. Die Masse besteht aus einem Gemisch von Wasser, Dextrin, Alkohol, Calciumchlorid, Glyzerin und Kleie. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Britisches Patent 12710 vom Jahre 1912. Jean Manquat in Lyons. Verbesserungen an Maschinen zum Winden künstlicher Seide. Um beim Spinnen künstlicher Seide die Produktion zu steigern, verwendet man gewöhnlich zwei Spulen. Ist die eine genügend bewickelt, so wird die andere schnell in Tätigkeit gesetzt, damit der Betrieb keine Unterbrechung erleidet. Dies geschieht bisher von Hand, aber wenn der Arbeiter auch noch so geschickt ist, zeigen sich doch immer Differenzen in der Menge und der Beschaffenheit der Fäden auf der ersten und der letzten Spule, es zeigt sich, daß sie nicht alle zu derselben Zeit ausgerückt sind und daß die Umfangsgeschwindigkeit einer vollen Spule größer ist als die einer frischen für eine konstante Winkelgeschwindigkeit. Außerdem erfordert das Umschalten von Hand viel Zeit, da eine große Zahl Spulen unter der Aufsicht eines Arbeiters steht. Die Erfindung bezweckt, die genannten Uebelstände zu beseitigen, sie ermöglicht, zu derselben Zeit alle vollen Spulen an einer Seite der Vorrichtung auszurücken und zu derselben Zeit alle leeren Spulen einzurücken. In der Zeichnung stellt Figur 1 eine Seitenansicht und Figur 2 einen Querschnitt durch die Maschine dar. a' bezeichnet die leeren Spulen, b den Behälter mit dem Koagulierungs- und Fixierungsbade, in den die Spulen teilweise eintauchen. Durch den Behälter geht in der Längsrichtung eine Stange c, die von Trägern d gehalten wird und durch einen Handgriff e achsial bewegt werden kann. Zwischen jedem Rollenpaar a und a' sind Platten f von Uförmigem Querschnitt angebracht. Sie sind fest mit der Wand des Behälters b verbunden. Auf der Stange c sitzen ferner Messer g, die sich drehen, wenn der Handgriff e bewegt wird und zwischen die Schenkel der Platten f greifen. Die Glasringe oder Fadenführer h, durch die die verschiedenen Fäden i i' gehen, sind an einem Träger j befestigt, der in der Längsrichtung von dem Arbeiter hin- und hergeschoben werden kann. Der Umfang der Bewegung ist ungefähr gleich der Entfernung zwischen den Achsen der einzelnen Spulen. Der Träger j ist an Stangen k befestigt. Die Vorrichtung arbeitet in folgender Weise: Die Glasringe h befinden sich in der Stellung, die in Figur 1 in vollen Linien gezeichnet ist, die Spulen a werden bewickelt, während die Spulen a' in Ruhe sind. Sind die Spulen a vollständig bewickelt, so werden die Spulen a' eingeschaltet, darauf werden die Messer g in die mit vollen Linien gezeichnete Stellung gehoben und der Träger j von rechts nach links verschoben, so daß die Fadenführer die in der Figur 1 in gebrochenen Linien gezeichnete Stellung einnehmen. Werden in diesem Augenblick die Messer g dadurch nieder-

FIG. 2

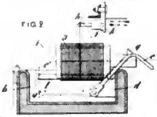
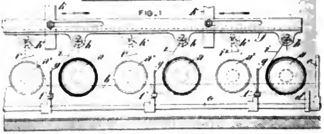
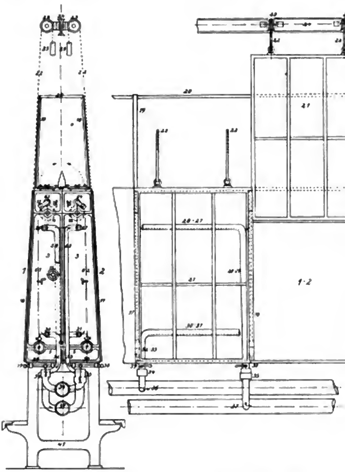


FIG. 1

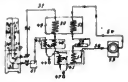


gedrückt, daß man den Handgriff e in die in Figur 2 mit e' bezeichnete Lage bringt, so werden die Fäden i zerschnitten und kommen in Berührung mit den Spulen a'. Sie bleiben an ihnen haften und werden nun auf sie ebenso aufgewickelt wie vorher auf die Spulen a. Sind die Spulen a' bewickelt, so wird der Träger j nach rechts verschoben, wodurch die Bewegung umgekehrt wird. Die Zahl der Spulen, Platten f und Messer g richtet sich nach der Größe der Maschine. S.

D. R.-Patent Nr. 267509 vom 18. VIII 1912. Maurice Denis in Mons (Belgien) und Simon Barbelenet in Reims (Frankr.). Vorrichtung zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel (Alkohol und Aether) durch Abkühlung der mit den Dämpfen erfüllten Luft für Maschinen zum Spinnen von künstlicher Seide aus Nitrozellulose. Die den Gegenstand der Erfindung bildende Einrichtung weist gegenüber bekannten Einrichtungen den Vorteil auf, daß ihre Bauart einfacher ist, und daß die Betriebskosten dadurch vermindert werden, daß der Erfindungsgegenstand einer Wartung nicht bedarf. Diese Vorteile werden dadurch erzielt, daß die Lösungsmittel bei selbsttätiger Arbeit und ohne weitere Behandlung in ununterbrochenem Kreislauf in Rohrleitungen, die von der Abführstelle bis zur Wiedereintrittsstelle vollständig geschlossen sind, dadurch wiedergewonnen werden, daß man sie durch Kühlbäder führt. Zweckmäßig wird hierbei die Einrichtung derart getroffen, daß der geschlossenen Rohrleitung, in der die zunächst mit den Dämpfen der Lösungsmittel gesättigte, dann aber von diesen Lösungsmitteln befreite Luft von der Abführstelle bis zur Wiedereinführstelle in die Spinnvorrichtung kreist, in den Kühlbädern eine ebenfalls vollständig geschlossene Rohrleitung für einen Kühlstrom entgegengeleitet wird, so daß ein gegenseitiger Austausch der Wärme- und Kältegrade zwischen dem gesättigten und alsdann von der Feuchtigkeit und den Dämpfen befreiten Luftstrom einerseits und dem Kühlstrom andererseits erfolgt. In der Zeichnung ist der Gegenstand der Erfindung in einer beispielsweisen Ausführungsform dargestellt. Fig. 1 veranschaulicht einen senkrechten Schnitt durch die Spinnvorrichtung, während Fig. 2 eine teilweise Seitenansicht der Spinnvorrichtung und hierbei eines der Organe in zwei verschiedenen Stellungen zeigt. Fig. 3 endlich ist eine schematische Darstellung der gesamten Einrichtung. Die Spinnmaschine, welche ihrerseits auf dem Untergestell 41 angeordnet ist, besteht aus einer Reihe von metallischen Gehäuserahmen, die in drei Stücke 3, 4 und 5 geteilt sind, wobei die drei Teile an den aufeinanderliegenden Flächen abgehobelt und abgeschlichtet sind, um eine dichte Verbindung zu ermöglichen. Weiter sind noch geeignete Oeffnungen und Lager vorgesehen, um einerseits den Durchtritt der Spinndüsenträger bezw. Verteilungsrohre 6 und 7 zu gestatten, weiterhin die drehbaren Wellen für die die Fäden aufwickelnden Walzen 11 und 12 aufzunehmen und endlich auch die hin- und hergehende Bewegung der Fadenführer 13 und 14 zu ermöglichen. Die metallischen Gehäuseteile 3, 4 und 5 sind mit mittleren Rippen 8, 9 und 10 versehen, zwischen welchen eine Scheibe eingekittet werden kann, die ihrerseits die Kammern 1 und 2 in einer senkrechten Ebene teilt. Die beiden so hergestellten Teile sind unten durch eine Platte 59 und oben durch eine Platte 60 derart verbunden, daß beim Niederlassen und Verschließen der in Nuten 16 und 17 geführten Schiebetüren 21 zwei luftdicht gegeneinander und nach außen abgeschlossene Kammern 1 und 2 gebildet werden, von denen jede eine Anzahl von Spinndüsen und Spulen aufweist. Das Oeffnen und Schließen der Schiebetüren 21 wird dadurch erleichtert, daß diese Schiebetüren 21



an Seilen 22 mit Gegengewichten 25 aufgehängt sind, wobei die Seile 22 über Seilscheiben 23 geführt sind, welche von der Schiene 24 getragen werden. Führungsleisten 18 und 19, welche durch Querbalken 20 miteinander verbunden sind, decken die Nuten 16 und 17 für die Verschiebung der Schiebetüren 21 ab. Die Fäden 61 und 62 treten nun aus den Spinndüsenträgern 6 und 7 aus und werden auf den Spulen 63 und 64 aufgewickelt. Entgegengesetzt zu dieser aufsteigenden Bewegung der Fäden wirkt ein geschlossener Luftstrom, der durch die Rohre 28 und 29 hindurchgeht und aus den mit entsprechenden Schlitzen oder Oeffnungen versehenen wagerechten Rohren 26 und 27 austritt und, nachdem er den aufsteigenden Fadenschirm bestrichen hat, von neuem durch die unteren gelochten Rohre 30 und 31 wieder angesaugt wird. An der unteren Platte 59 sind Hebel 38, 39 angeordnet, welche dafür sorgen, daß bei heruntergelassener Schiebetür 21 die Klappen 34 für die Saugleitung und 35 für die Druckleitung (derselben Seite) geöffnet gehalten werden und somit der geschlossene Kreislauf der Luft gewährleistet wird, während andererseits bei dem geringsten Anheben der mit Fensterscheiben versehenen Schiebetüren die Klappen oder Ventile 34 und 35 geschlossen werden und somit die Saug- und Druckwirkung für den kreisenden Luftstrom unterbrochen wird. In der oberen Platte 60 des Gehäuses sind auf den beiden Seiten 1 und 2 noch luftdicht schließende Türen, Schieber o. dgl. 40 vorgesehen, welche die Möglichkeit schaffen, die Spulen 63 und 64 herauszunehmen und wieder einzusetzen, ohne hierzu die mit Scheiben versehenen Schiebetüren 21 öffnen zu müssen. Die mit Oeffnungen versehenen Querrohre 30 und 31 sind durch Rohre 32 und 33 mit der Saugkammer 36 einer Saug- und Druckpumpe 65 von bestimmter Leistung verbunden. Diese Pumpe drückt die angesaugten Dämpfe mit einer für das Spinnen geeigneten Temperatur (ungefähr + 20°) in eine Schlange 43, die sich ihrerseits in einem mit Salzwasser gefüllten Behälter 42 befindet, dessen Zweck weiter unten besprochen werden wird. Am anderen Ende, dem Austrittsende des Gehäuses 42, weist die Druckleitung geeignete Einrichtungen 44 auf, welche zur Aufnahme der in der Schlange 43 verdichteten oder verflüssigten Stoffe notwendig sind. Der Druckstrom der Pumpe 65 geht dann weiterhin durch eine Schlange 46, die in einem Behälter 45 liegt, der eine bis zu — 35° abkühlbare Flüssigkeit enthält. Am Austrittsende dieses Kühlbehälters 45 ist eine weitere Reihe von Aufnahmebehältern 47 angeordnet, welche dazu dienen, die in der Kühlschlange 46 verflüssigten Stoffe aufzunehmen. Von dort gelangt der Druckstrom bei 48 in eine Schlange, die sich in dem Salzwasserbad 42 befindet, welches auch die Schlange 43 aufnimmt. Nachdem die Druckleitung den Behälter 42 verlassen hat, bildet sie dann weiterhin eine Schlange 50, welche sich in dem Behälter 49 befindet, der seinerseits noch eine weitere Schlange 55 aufnimmt, deren Zweck weiter unten erklärt werden wird. Die vorerwähnte Luftmenge wird endlich durch die Rohre 51 und 52 zu den Gehäuseteilen 1 und 2, nämlich zu den Austrittsrohren 26 und 27 geleitet, so daß also der Luftstromkreis geschlossen wird. Um nun in dem Behälter 45 die dort vorhandene Flüssigkeit auf die weiter oben bereits erwähnte Temperatur von — 35° herabzukühlen, ist in dem Behälter 45 noch eine in die betreffende Flüssigkeit eintauchende Schlange 57 angeordnet, und zwar entweder neben oder aber zwischen den Windungen der Schlange 46, durch welche der vorerwähnte geschlossene Luftstrom kreist. Die Schlange 57 bildet einen Teil eines Kühlstromkreises, der



aus dem Kompressor 53, 58 des hier als Ausgangsmittel angenommenen Ammoniakgases, den Kühlschlangen 54 und 55 des vor der Expansion komprimierten Gases, dem Verdunster 56 und endlich der bereits erwähnten, zur Abkühlung der in dem Behälter 45 vorhandenen Flüssigkeit dienenden Schlange 57 besteht.

Die Vorrichtung arbeitet nun folgendermaßen. Die mit den Dämpfen des Lösungsmittels und mit Feuchtigkeit geschwängerte Luft wird bei + 20° mittels der Pumpe 65 durch die Rampen 30, 31 und die Rohre 32 und 33 aus den Gehäuseteilen 1 und 2 angesaugt. Mit dem Eintreten in die Schlange 43 beginnt die Abkühlung der Luft, da sich diese Schlange 43 in dem Bad 42 befindet, welches auch die Schlange 48 aufnimmt, die die Luft auf einer Temperatur von wenigstens — 20° erhält. Das Bad 42 weist jedenfalls eine Temperatur auf, welche unter Null liegt, so daß die in der Luft enthaltene Feuchtigkeit niedergeschlagen wird, um nunmehr in den Behältern 44 aufgenommen zu werden. Die nunmehr bereits unter Null herabgekühlte Luft tritt alsdann in die Schlange 46 ein, die sich in dem Bad von — 35° befindet. In dieser Schlange 46 werden nun die von der Luft mitgeführten Dämpfe des Lösungsmittels ebenfalls verflüssigt, um alsdann in den Behältern 47 aufgenommen zu werden. Die Luft, der nunmehr die Feuchtigkeit und die Dämpfe des Lösungsmittels entzogen sind, gelangt alsdann in die Schlange 48, woselbst sie, wie weiter oben, beim gleichzeitigen Vorhandensein der Schlange 43 einen Teil ihrer Kälte verliert. In dem Bad 49 findet eine weitere Erwärmung der Luft statt, da dieses Bad 49 diejenigen Kalorien aufnimmt, welche von der Kompressionsschlange 55 der Kühlmaschine aufgebracht werden. Die Luft gelangt also, indem sie sich auf ihrem Weg in den Rohren 51, 52 und 37 wieder erwärmt, mit der erforderlichen Temperatur von + 20° wieder in die Kammern 1 und 2. Es ergibt sich also aus Vorstehendem, daß die beiden geschlossenen Stromkreise, nämlich einerseits der Kühlstromkreis und andererseits der Kreis der zuerst gesättigten und dann wieder von der Feuchtigkeit und den Dämpfen befreiten Luft, einen ständigen Austausch der bei der mechanischen Arbeit erzeugten Wärme- und Kältegrade vornehmen bezw. erfahren. Da nun der Kreislauf derjenigen Luftmenge, welche das Verdampfen der Lösungsmittel für das Fadengut in den Räumen 1 und 2 besorgt, einen vollständig geschlossenen Kreislauf darstellt, so vollzieht sich die Wiedergewinnung der mitgeführten Lösungsmittel unter gleichbleibenden Verhältnissen, und zwar ohne jedwede Sorgfalt, die bei den bekannten Vorrichtungen für die Behandlung der nur unvollständig von den Dämpfen befreiten Luft aufzuwenden ist. Bei dem Gegenstand der Erfindung ist also der Stromkreis vollständig geschlossen, was den Vorteil zur Folge hat, daß alles dasjenige, was nicht bei dem ersten Durchlauf dieses Kreises niedergeschlagen und wiedergewonnen wurde, nunmehr doch bei dem nächsten Kreislauf unbedingt wiedergewonnen wird. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

Britisches Patent Nr. 17830/1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von gefärbtem Kautschuk oder kautschukähnlichen Massen. Man behandelt den Kautschuk oder dgl. mit organischen Farbstoffen und vulkanisiert ihn. K.

Britisches Patent Nr. 17667/1912. David Spence und William Fraser Russel in Akron (Ohio) und The Diamond Rubber Company in Akron. Behandlung von geringwertigem Kautschuk. Der minderwertige Rohkautschuk oder

der regenerierte bezw. devulkanisierte Kautschuk wird ev. in gelöstem Zustande mit Alkalimetall oder Alkalilegierungen behandelt. K.

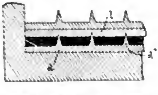
Britisches Patent Nr. 1063/1913. Louis Doyen in Paris. Verfahren zur Behandlung von Holz. Man unterwirft das rohe Holz zwecks Erzielung eines goldenen Tones auf der Oberfläche mit den roten Dämpfen von salpetriger Säure oder Stickstoffperioxyd (NO_2). K.

Französisches Patent Nr. 456014. L. E. Nottelle in Frankreich. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Fischbein. Die Fischbeinstangen bestehen aus einer Masse aus Kautschuk, Guttapercha, Balata, Ersatzstoffen, verharztem Oel, Mineralien, Schwefel und gemahlenen Asbestfasern, in welche Stahlbänder eingebettet sind. Es werden zwei verschiedene Massen gleichzeitig benutzt, eine mit ungefähr 5—10 pCt. Schwefel und eine zweite mit 15—30 pCt. Aus beiden Massen werden gleichmäßige Platten e² gezogen und zwischen profilierten Walzen Platten e,



welche auf der einen Seite in Abständen voneinander flache Nuten von dem Querschnitt der Stahlbänder und auf der anderen Seite zwischen den Nuten scharf eingeschnittene Rillen besitzen. In einen Formrahmen c werden auf Metallplatten d, deren scharfe Rippen d¹ in die Rillen der profilierten Platte passen, diese Profilplatten aufgelegt, sodann in die Nuten die Stahlbänder f, hierauf die gleichmäßige Platte e², eine weitere Metallplatte d, usw. bis der Formrahmen nahezu gefüllt ist. Man schließt ihn dann durch eine Deckplatte c¹ ab. Nunmehr wird das Ganze unter eine Vulkanisierpresse gebracht, gepreßt und vulkanisiert. Da hierbei die Rippen d¹ tief in die Kautschukmasse eindringen, können die fertigen Fischbeinstäbchen leicht voneinander getrennt werden. Die verschiedenen Massen sind in der Form derart nebeneinander angeordnet, daß die weniger Schwefel enthaltende den größten Teil der Stahleinlagen umgibt, während an den Enden der Einlagen die stark geschwefelte Masse eingelegt wird. Dadurch soll erreicht werden, daß die Enden der Fischbeinstäbe widerstandsfähiger sind. Um eine feste Verbindung zwischen der Einlage und dem Kautschuk zu erhalten, werden die Stahlbänder in geschwefelte Kautschuklösung getaucht und dann getrocknet. H.

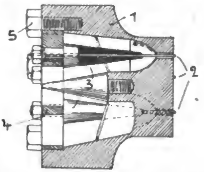
Französisches Zusatzpatent Nr. 456014/17396. L. E. Notelle in Frankreich. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Fischbein. Um eine völlige Trennung der einzelnen Fischbeinstäbchen beim Pressen der mit Einlage versehenen Kautschukmasse zu erreichen, sind die Rippen d¹ an den die Massenlagen voneinander scheidenden Platten d länger ausgebildet als die Dicke der Kautschukmasse beträgt. Die treten demgemäß beim



Pressen durch die Masse hindurch bis in eine auf den Kautschuk aufgelegte Weichmetallplatte l hinein. Diese besteht aus Zinn, Blei oder einer Legierung, beispielsweise einer solchen, die einen etwas über der Vulkanisiertemperatur liegenden Schmelzpunkt besitzt, so daß sie infolge der Hitze der Presse erweicht. Die Einlagen sind dicht hintereinander in der Kautschukmasse angeordnet, der nicht durch Masse angefüllte Raum der Form wird von Weichmetall eingenommen. H.

Französisches Patent Nr. 458904. Jean Jakob Buser. Verfahren zur Herstellung harzartiger Produkte. Man behandelt Phenol, seine Homologen, Isomeren und aequivalente Gemische mit Schwefelchlorür und das dabei erhältliche Produkt mit Formaldehyd eventuell in der Wärme und unter Druck. Das neue Produkt ist fest, unlöslich, unschmelzbar, gegen die meisten Reagenzien widerstandsfähig, sehr hart und kann in verschiedener Weise bearbeitet werden. Eventuell ersetzt man das Schwefelchlorür durch Faktis, wendet ein Lösungsmittel an oder setzt ein Oel, Glyzerin oder Kampfer zu. K.

Französisches Patent Nr. 458023. V. Montain in Frankreich. Mundstück für Ziehpressen zur Herstellung von Rohren aus Zelluloid oder anderen plastischen Massen. Das Mundstück besteht aus einem Gußkörper 1 mit mehreren Hohlräumen, die mit der hinteren Oeffnung in Verbindung stehen, während sie vorn mit den Ziehkalibern versehen sind, die eventuell verschieden gestaltet sind. Die Dorne 2, welche den inneren Querschnitt des Rohres bestimmen, sind, zweckmäßig auswechselbar, an kegelförmigen Trägern 3 angeordnet, die an einer in eine Ausdrehung des hinteren Endes des Mundstückes passenden Platte 4 befestigt sind. Die Platte 4 wird durch Schrauben 5 an dem Körper 1 gehalten, so daß die genaue zentrische Lage von Kaliber und Dorn zueinander sicher beibehalten wird, die bei getrennter Anordnung beider Teile sonst erfor-



derliche Einstellung demgemäß in Fortfall kommt. Das Mundstück wird durch Schrauben so dem Kopf der Ziehpresse befestigt. H.

Oesterreiches Patent Nr. 61472. Gabriel Kraltschler in Graz. Verfahren zur Herstellung einer festen und elastischen Masse aus Lederabfällen. Die Lederabfälle oder dgl. werden in zerkleinertem Zustande längere Zeit mit Chlorschwefel behandelt, getrocknet, gewässert und nach abermaligem Trocknen gepulvert mit einem Klebemittel verrührt und schließlich in Formen gepreßt. Eventuell wird der Masse noch pulverisierter Grauguß (aus Graugußabfällen) zugesetzt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 61602. Dr. J. E. Brandenberger in Thaon-Les-Vosges. Behälter zur Erzeugung von Zellulosestreifen, Zellulosefilms u. dgl. Der Behälter besteht aus einem an den Enden abgeschlossenen, mit einem als Spinntrichter ausgebildeten Längsschlitz versehenen Rohr zur Aufnahme der zu koagulierenden unter Druck zugeführten Zelluloselösung. Er ist zweckmäßig um zwei in seiner Achse angeordnete Zapfen drehbar. H.

Oesterreichisches Pateot Nr. 61607 (Britisches Patent Nr. 19758 v. J. 1912). Rheinische Gummi- und Celluloid-Fabrik in Mannheim-Neckarau. Verfahren zur Herstellung von Hohlkämmen mit massiven Zähnen aus Zelluloid. Zur Herstellung von Zelluloidkämmen mit hohlem Rücken, hohen groben Zähnen und massiven feinen Zähnen bläst man den Rücken und den groben Zahn in der bekannten Weise, füllt aber vor dem Pressen und Blasen nach vorheriger Berechnung des Gesamtvolumens in die Form an der Stelle der feinen Zähne so viel bindefähiges Material ein, daß das feine Zahnfeld beim Preßblasen vollkommen massiv läuft. Der Preßdruck und der Blasedruck bewirken somit eine Massivschweißung des Zelluloids, so daß entweder eine Plakette erhalten wird, in die nachträglich die feinen Zähne eingeschnitten werden, oder, wenn die Form entsprechend ausgebildet ist, ein fertiger Kamm, bei dem der Rücken und die groben Zähne hohl sind, der feine Zahn aber während der Hohlpressung zum Vollzahn ausgebildet wurde. Legt man auch für das grobe Zahnfeld Material ein, dann ergibt sich ein Kamm mit hohlem Rücken und massiven groben und feinen Zähnen. H.

Oesterreichisches Patent Nr. 60618. Rudolf Hodurek in Bielitz. Verfahren zur Herstellung von Firnissen und fetten Lacken aus trocknenden Oelen. Trocknende Oele werden mit Verbindungen der seltenen Erden (Cer-, Didym-, Lanthan- oder Thoriumverbindungen) oder Gemischen derselben in der Kälte oder unter Erhitzen, mit oder ohne gleichzeitigem Durchleiten von Sauerstoff, Luft oder ozonisierter Luft behandelt K.

Oesterreichisches Patent Nr. 61602. — Jaques Edwin Brandenberger in Thaon-les-Vosges (Frankreich). — Behälter zur Erzeugung von Zellulosestreifen, Zellulosefilms u. dgl. — Der Behälter besteht aus einem an den Enden abgeschlossenen, mit einem als Spinntrichter ausgebildeten Längsschlitz versehenen Rohr zur Aufnahme der unter Druck zugeführten Zelluloselösung. Der Behälter ist vorteilhaft mittels Zapfen drehbar gelagert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 60787. François Lebreil in Vieurbanne und Raoul Desgorge in Lyon (Frankreich). Verfahren zur Herstellung eines zur Erzeugung einer plastischen Masse bestimmten Kaseins. Man unterwirft aus Milch ausgefälltes Kasein einer Fermentation. K.

Schweizerisches Patent Nr. 56853. Karl Meffert in Genf (Schweiz). Verfahren zur Herstellung von hellem, gut trocknendem Firnis aus Rizinusöl. Rizinusöl wird unter Ausschluß von Sauerstoff auf mindestens 270° C erhitzt. K.

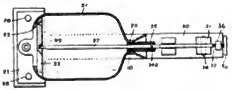
Schweizerisches Patent Nr. 57771. Johann Robert Köhler in Stockholm (Schweden). Verfahren zur Behandlung von Betulin, um es für die Herstellung von Lacken geeignet zu machen. Betulin wird auf eine Temperatur über dem Schmelzpunkt des kristallinischen Betulins (350° C) und während so langer Zeit erhitzt, daß es bei der Abkühlung aus einer warmen konzentrierten Lösung nicht ausgeschieden wird, und daß es beim Eintrocknen der Lösung zu einer Masse mit harter glasiger Struktur erstarrt. K.

Belgisches Patent 255134. H. Libs in Sansheim bei Mülhausen. Holzersatz. Das Produkt besteht aus einer komprimierten Mischung von Kasein, Leim, Holzabfällen, Ammoniak, Aluminiumazetat und Farbstoffen. S.

Amerikanisches Patent Nr. 1005953. William Adolf Freymuth in London. Behandlung von Lack. Das Exsudat der Zweige von Tachardia (Carteria) lacca, d. i. der Stocklack wird mit Wasser vermahlen, der erhaltene Brei in einen mit Aufwärtsströmen arbeitenden Trennapparat gebracht zwecks Abscheidung (Absetzen) der Verunreinigungen (Farbstoff, Staub, Asche) und sodann noch in einer Vorrichtung zum Entfernen der leichtesten Verunreinigungen behandelt. Schließlich wird der gereinigte, durch Erhitzen flüssig gemachte Lack in ein Zentrifugalfilter eingebracht, aus dem das reine Produkt abfließt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1014411. David J. Oglivy in Cincinnati, Ohio. Verfahren zur Wiedergewinnung von harzigen Produkten aus Harzabfällen oder dgl. Die Abfälle werden mit erhitzten Mineralölen (vom spez. Gew. 0.845 und höher) digeriert und dann die Harze von den in den Oelen unlöslichen Stoffen getrennt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1058447. J. L. Mahoney in New Haven (Connecticut). Herstellung von Gummiwärmflaschen. Die Wärmflaschen werden auf einem Kern zusammengesetzt und sodann in Formen vulkanisiert. Hierauf wird der Kern durch einen am Boden der Flasche vorgesehenen Schlitz entfernt. In diesen Schlitz wird nunmehr ein passender Gummiteil eingesetzt, der den Schlitz genau ausfüllt und an seinem nach außen ragenden Teil mit der üblichen Aufhängeöse versehen ist. Die Vereinigung dieses Bodens mit der Flasche erfolgt ebenfalls durch Vulkanisation



wozu das Ende der Flasche in eine Form eingelegt wird. Dieselbe besteht aus zwei Platten 27, die durch Stifte 28, welche in entsprechende Bohrungen passen, in der richtigen Lage gehalten werden. Die Form ruht auf einer Grundplatte 30, auf welcher die Stifte 28 sitzen, sowie ein durch Schraube 37 einstellbares Widerlager 31. Eine Stange 32, welche durch ein in den Gewindeeinsatz 18 der Flasche eingeschraubtes Stück 35 geführt ist, preßt eine Leiste 33 innerhalb der Flasche 21 gegen das Einsatzstück, so daß dieses seine genaue Form erhält. Nach der Vulkanisation wird die Stange 32 und die Leiste 33 aus der Oeffnung 20 der Flasche 21 herausgezogen. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1068691 (Französisches Patent Nr. 458079). J. G. Moomy in Erie (Pennsylvania). Flicken für Kautschukwaren. Der zweckmäßig runde Flicken besteht aus einer Lage von Rohkautschuk, die mit einer Schicht von vulkanisiertem Kautschuk verbunden ist. Dies wird dadurch bewirkt, daß die betreffende Schicht auf die Rohkautschukplatte aufgebracht und sodann vulkanisiert wird. Hierbei tritt vermutlich Schwefel in die Rohkautschukplatte über, so daß beide Schichten zusammenvulkanisieren. Die Rohkautschukschicht wird durch eine Lage von Stoff bedeckt. Bei der Benutzung eines solchen Flickens ist es nur erforderlich, die Stoffschicht abzuziehen, man erhält dann eine Klebfläche, ohne daß Benzin oder ein anderes Lösungsmittel angewendet werden muß. H.

Wirtschaftliche Rundschau.

Rückblick auf die Entwicklung der Kunstseiden-Industrie im Jahre 1913. Das Jahr 1913 ist vorüber; — ihm werden wenige von denen, die in höherem oder geringerem Grade in dem Artikel Kunstseide ihr Arbeitsfeld erblicken, eine Träne nachweinen. War schon das Jahr allgemein in wirtschaftlicher Hinsicht allen Branchen sehr ungünstig, so ist das im besonderen bei der Kunstseide, als einem Artikel, der in der Not nicht entbehrlich ist, der Fall gewesen. „Ein Jahr getäuschter Hoffnungen" könnte die Etikette lauten.

Seit Herbst 1911 hatte nach vorhergegangener Ruheperiode ein lebhaftes Geschäft im Kunstseidenhandel eingesetzt, dessen Belebung sich im Laufe des Jahres 1912 immer mehr steigerte, so daß die Produktion mit dem Konsum nicht Schritt halten konnte und Klagen wegen quantitativ ungenügender Lieferung an der Tagesordnung waren. Trotz dieser Umstände blieben die Preise normal. Die Kunstseidenfabriken setzten nur die geringen Aufschläge durch, die sie unbedingt haben mußten, wollten sie nicht ohne Fabrikationsgewinn abschließen. Große Preiserhöhungen würden vom Konsum, der durch die schlechten Erfahrungen der vorhergegangenen Jahre gewarnt war, auch nicht bezahlt worden sein. So stieg denn der Preis für die bereits pro 1913 getätigten Lieferungs-Kontrakte auf 12.50 Mk. bis 13.— Mk. per Kilo Rohkunstseide. Die gesunde Preisbildung in Verbindung mit der starken Nachfrage hatte weiter zur Folge, daß die großen bekannten Kunstseidenfabriken schon Mitte 1912 für 1913 ausverkauft waren, und angesichts der günstigen Lage zu großen Erweiterungsbauten schritten. Solche Fabrikvergrößerungen auf Grund eines nicht ganz einjährigen flotten Geschäftsganges waren zum mindesten eine Unvorsichtigkeit und begegneten selbst in den darüber beschließenden Sitzungen seitens einsichtiger Teilnehmer, denen nur das Seidengeschäft Zweck war, schweren Bedenken. Denn es muß hier eingeschaltet werden, daß die für unsere Industrie bis dahin hauptsächlich in Betracht kommende Nitrokunstseide nur auf eine einzige Branche, die Stickerei, angewiesen war, da die andere Abnehmerin, die Posamenten-Fabrikation, seit mehreren Jahren vollständig brach lag, und weitere Zweige der Textilindustrie erst zögernd an den heiklen Artikel herangingen; also nicht von Bedeutung sein konnten. Die erste und bitterste Enttäuschung ließ denn auch nicht auf sich warten. Der Balkankrieg nahm just in dem Moment seinen Anfang, als die Kunstseidenfabriken mit ihren Vergrößerungen soweit waren, um dem vorher vorhandenen Begehr gerecht werden zu können. Die Panik, welche plötzlich an der Börse ausbrach, Industrie- und Staatspapiere herabdrückend, brachte auch das Kunstseidengeschäft vollständig ins Stocken, so daß sich in wenigen Wochen das Verhältnis von Angebot und Nachfrage sehr zu Ungunsten des ersteren wandelte. Der Konsum war nicht mehr aufnahmefähig. Unglücklicherweise wandte sich auch die Modelaune von kunstseidenen Artikeln, soweit sie der Spitzen-Industrie entstammten, ab, so daß die Abnahme des Konsums immer geringer wurde, bis die Kunstseidenfabriken Mitte 1913 außer den noch nicht in Betrieb gesetzten Vergrößerungen, auch Teile ihrer alten Werkstätten wöchentlich mehrere Tage feiern lassen mußten. Der Rest, besonders bei denjenigen Kunstseidenfabriken, welche feine Titres spinnen können, wie Obourg, wurde durch die Krawattenstoff-Webereien des Rheinlandes, der Schweiz, Italiens und Oesterreichs beschäftigt. Die Stickereizentren aber, welche vorher hunderttausende von Kilos an Kunstseide konsumierten, waren plötzlich zur Bedeutungslosigkeit für den Artikel herabgedrückt.

Die Spinnereien, die in früheren, besseren Jahren große Reserve-Fonds angesammelt und sich durch weitgehende Abschreibungen fundamentiert hatten, traf dieser plötzliche Umschwung nicht so hart, wie die sächsische Zwirnerei. Letztere ist ein Kind der Neuzeit und konnte nur entstehen durch den Aufschwung, den der Artikel Kunstseide in der Plauener Spitzen-Industrie genommen hatte. Ein großer Teil der erzgebirgischen Kunstseiden-Zwirner hat von der Posamenten-Fabrikation in das neue Fach umgesattelt, was sich um so leichter bewerkstelligen ließ, als man an die Verarbeitung von Kunstseide seit Jahren gewöhnt war. Dagegen nahmen nur wenige Baumwollzwirnereien den für sie neuen Artikel auf, was darauf schließen läßt, daß auch die Kunstseiden-Verarbeitung nur dort gelingt, wo man seit langem versteht, Seide zu bearbeiten.

Die Gründung solch kleiner Zwirnereien im Erzgebirge wurde, ähnlich wie in Plauen die Lohnstickereien und bei Chemnitz die Strumpf-Faktoreien, sehr erleichtert durch die Lieferung von Maschinen unter günstigen Abzahlungs-Bedingungen, wie auch durch Hergabe von Krediten seitens der Händler und Spinner, oft weit über die Verhältnisse des Betreffenden hinaus. Dadurch trat derselbe Uebelstand ein, den auch andere sächsische Industrie-Bezirke tief beklagen. Die Betriebe, in diesem Falle sogenannte Zwirnereien, wuchsen wie Pilze aus der Erde, und in kurzer Zeit verfügte in Plauen jeder größere oder kleinere Fabrikant über einen oder mehrere Hauptlieferanten, die ausschließlich für ihn arbeiteten. Daß der größte Teil der Zwirner es nicht verstand, dies mit Nutzen zu tun, beweisen die Zusammenbrüche sofort beim Einsetzen der Krisis, die sich noch bis in die letzten Wochen fortgesetzt haben. Nur wenige stehen noch aufrecht, aber auch ihnen ist durch die Rechenkünstler übel mitgespielt worden.

Letztere schadeten aber nicht nur ihren Kollegen, sondern überhaupt der ganzen Branche. Einerseits drückten sie durch ihre Schleuderofferten auf die Rohpreise, da die guten Zwirner von ihren Lieferanten nicht im Stich gelassen werden konnten, andererseits aber züchteten sie durch ihre unerwogenen Verkäufe den guten Plauener Häusern eine unsolide Konkurrenz hoch und halfen dadurch der Kunstseide das Grab schaufeln.

Unter den oben geschilderten mißlichen Verhältnissen haben allerdings nur die alten großen Systeme der Kunstseiden-Erzeugung mit ihren Abnehmern gelitten, während das neueste Herstellungs-Verfahren seltsamerweise erst zur Blüte gelangte. Wohl litt auch die Viskose-Kunstseide bis gegen Mitte 1913 unterer der allgemeinen Krisis, aber seitdem die letzten dunklen Wolken vom politischen Himmel verschwunden sind, hat sich dieses Geschäft in ungeahnter Weise belebt. Dies hat seinen Grund darin, daß die robuste Viskose-Kunstseide ihr Weg etwas abseits vom Seidenmarkt geführt und sie dort Liebhaber gefunden hat. Sie wird auch zukünftig als ein Teil der unedlen Textilglanzfäden betrachtet und wegen ihres spezifisch schweren Gewichtes, ihres speckigen Glanzes und ihrer Neigung zur Dehnung niemals für sich allein zu besseren Artikeln verwendet werden. Dagegen eröffnen sich ihr bedeutende Verwendungsgebiete durch die Möglichkeit, sie mit jedem anderen Textilfaden, wie Wolle, Baumwolle, Jute usw. zusammen zu verarbeiten. Ihre chemische Herstellung gibt ihr eine gewisse Unempfindlichkeit gegenüber Säuren und starken Alkalien, wenn ihr auch der

Hauptnachteil der Kunstseide, die Haltbarkeits-Verminderung im nassen Zustande, ebenfalls nicht genommen werden konnte. Die Wollenweberei hat im letzten Jahre die Vorteile der Viskose erkannt und letztere in großem Umfange aufgenommen, so daß sie als einziger Zweig der großen Kunstseiden-Gesamt-Industrie mit dem Ergebnis des verflossenen Jahres nicht unzufrieden sein kann.

Die Viskose-Fabriken waren auch in anderer Hinsicht mehr vom Glück begünstigt. Soweit Deutschland in Frage kam, schützte ein Patent, das sogenannte Müller-Patent, die jetzige Inhaberin desselben, die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken Elberfeld, vor jeder Konkurrenz. Die zwei deutschen Firmen, welche nach ihr die Fabrikation von Viskose aufnahmen, Küttner und die Vereinigten Kunstseide-Fabriken Frankfurt, wurden durch Prozesse in eine gewisse Abhängigkeit gebracht. Verwunderlich ist dabei nur, daß nach erbittertem Kampfe schon nach dem Urteil einer ersten Instanz in beiden Fällen ein Vergleich geschlossen wurde. Die Neugier vieler Fachleute, ob auch das Reichsgericht dem genannten Patent einen so weitgehenden Schutz gewährte, blieb leider unbefriedigt. Tatsache ist, daß durch die prozessualen Niederlagen, welche obengenannte zwei Firmen erlitten, das Kapital sich einschüchtern ließ und daher Erfinder anderer Viskose-Verfahren nicht die zu Neugründungen notwendigen Mittel auftreiben konnten. Ferner ist auch bei diesem Kampfe um die Rechte des Müller-Patentes der Umstand seltsam gewesen, daß nach erfolgter Einigung der Widerspruch zurückgezogen wurde, so daß die ursprünglich bekämpften Anmeldungen zur Erteilung des Patentes führten.

Weiter brachte uns das Jahr 1913 nach amerikanischem Muster einen Internationalen Kunstseiden-Trust, der sich allerdings nur auf die nach dem Viskose-Verfahren arbeitenden Fabriken bezieht. Abgrenzung der Verkaufs-Gebiete und Festsetzung der Minimal-Verkaufspreise sind die sichtbaren Zeichen dieses internationalen Zusammenschlusses. Der Führerin der deutschen Viskosefabrikation legt derselbe kaum große Opfer auf, denn der weitgehende Schutz ihrer Patente hält unbequeme Konkurrenten vom deutschen Markte fern, während ihr an dem Absatz nach den anderen Konsumländern, wie Oesterreich, England, Frankreich, nicht viel liegen kann, da sie eigene Tochtergesellschaften dort gegründet hat und ihr die Einfuhr nach Frankreich ohnehin durch den bestehenden Schutzzoll unmöglich gemacht ist. Die Fessel spüren also nur die zwei anderen deutschen Viskose-Fabriken. Dagegen stellt die ungeheure Kapitalsmacht des Gesamt-Trustes einen Faktor dar, der wohl in der Lage ist, neuauftauchende Konkurrenten zu unterdrücken, oder zu bändigen. Auch für die Viskose-Fabrikation der Kunstseidenfabrik Tubize, die demnächst aufgenommen werden soll, und die zwischen den Obourg-Werken und dem Trust gemeinsam, allerdings unter Aufrechterhaltung der Majorität der ersteren, erfolgte Neugründung einer Viskose-Fabrik, sind bereits die Verkaufsbedingungen festgelegt worden, wenn auch letztere im übrigen ihre Bewegungsfreiheit behält.

In gewissem Sinne kann man das Jahr 1913 als diejenige Zeitperiode ansehen, die einen klaren Blick über die Entwicklungsmöglichkeit der Kunstseiden-Industrie für die Zukunft gestattet. Da muß vor allen Dingen auffallen, daß von dem nach dem Kupferoxydammoniak-Verfahren hergestellten Produkt in allen Kämpfen wenig die Rede gewesen ist. Man hat nur vernommen, daß die nach diesem arbeitende Fabrik in Großauheim bei Hanau ihren Betrieb eingestellt hat, während das Produkt der Pintsch-Gründung in Petersdorf sich nur in geringem Umfange am Markte bemerkbar macht. Neu erschienen ist das nach dem Streckspinnverfahren hergestellte Kupferprodukt der J. P. Bemberg A.-G., allerdings zunächst auch nur in geringen Quantitäten. Es weicht von den gewöhnlichen Kunstseidensorten insofern ab, als ihm der hohe Glanz und die an der Kunstseide charakteristische Glätte fehlt. Es ist duvetause und kann als Kunst-Chappe angesprochen werden, zumal auch sein Griff diesem Gespinst ähnelt. Wie weit diese Ware bei ihrer teuren Herstellungsweise ihren Weg machen wird, muß die Zukunft lehren. Das alteingeführte Produkt der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken wurde nach wie vor in Gebieten bevorzugt, wo seine Spezial-Eigenschaft, das klare Gelbweiß, ausschlaggebend ist. Ueberhaupt ist nach der Meinung von Fachleuten anzunehmen, daß einzig der Artikel Glanzstoff durch die Konkurrenz der Viskose in seiner Existenz bedroht wird, da er viele — und zwar gerade die an der Viskose bevorzugten — Eigenschaften, allerdings neben deren qualitativen Schwächen, mit ihr gemeinsam hat, während er andererseits an der teuereren Herstellungs-Methode krankt. Die Richtigkeit dieser Auffassung wird durch den Umstand bestätigt, daß sich der Kampf der Viskose und die geschickten Vorstöße durch Zeitungs-Notizen usw. im letzten Jahre auch vornehmlich nur gegen die Nitroseide gerichtet haben, weil man glaubt, mit dieser allein zukünftig um den Absatz streiten zu müssen. Diese Anschauung dürfte irrig sein. Man wird beider Kunstseidensorten nicht entraten können. Wenn auch durch eine zielbewußte Propaganda mancher Verarbeiter von Kunstseide, für den nach der Natur seiner Fabrikation nur Nitroseide in Betracht kommen kann, sich zunächst hat beeinflussen lassen, so wird doch diese Auffassung bald einer anderen Platz machen müssen.

Allerdings fanden die Viskose-Erzeuger in ihrem Kampf gegen den Nitro-Konkurrenten eine wirksame Unterstützung in einzelnen Chemikern, wie z. B. Professor Dr. Heermann, der in Wort und Schrift seinen Standpunkt dargelegt hat. Er veröffentlichte im ersten Januar-Heft 1913 der „Färberzeitung" eine Abhandlung, betitelt: „Der Säurefraß bei Nitrokunstseiden und die Stabilitätsprobe." Dieselbe ist seltsamerweise aus den Kreisen der Nitroseiden-Erzeuger unbeantwortet geblieben, weil diese wohl glaubten, daß der Verbrauch der beste Beurteiler sei. Dies mag richtig sein, doch ist nicht zu verkennen, daß durch die Auffassung von Professor Heermann, die später auch in offiziellen Gutachten des Königlichen Materialprüfungsamtes der technischen Hochschule zu Berlin zum Ausdruck kam, mancherlei Verwirrung angerichtet wurde.

Heermann sieht in dem Vorhandensein der von der Nitrierung herrührenden Teile gebundener Schwefelsäure in der Kunstseide die Ursache aller Mängel, welche sich bei der Weiterverarbeitung derselben bemerkbar machen. Da ihm offenbar nur schadhafte Produkte aus Kunstseide zur Untersuchung gesandt wurden, so lassen sich aus diesen Untersuchungen wohl Annahmen herleiten, niemals aber feste Schlüsse ziehen, wenn nicht eine jahrelange gründliche Prüfung und Beobachtung ihrer Veränderungen an der gesunden Kunstseide vorhergegangen ist. Professor Dr. Heermann hat seinen Aufsatz auf den Erforschungen dreier englischer Kunstseiden-Spezialisten aufgebaut. Diese haben ihm allerdings in Nr. 4 der Färberzeitung prompt erwidert, daß er sie nicht richtig verstanden habe, und der Gegenstand selbst noch nicht genügend geklärt sei. Der Heermannschen Hypothese haben auch namhafte Chemiker aus der Kunstseiden-Industrie auf Grund von Untersuchungen, die sie an Hand seines Artikels gemacht haben, widersprochen. So hat Dr. phil. Arnold Bernstein eine Untersuchung sämtlicher am Markte befindlicher Nitroseiden, darunter auch derjenigen, welche Dr. Heermann als einzige hinstellte, die eine Stabilitätsprobe aushielt — im übrigen hat die Erzeugerin dieses Produktes wegen Unrentabilität die Produktion von Nitroseide eingestellt — vorgenommen, und ist zu dem Resultat gekommen, daß nicht nur alle Nitroseiden des Handels die Stabilitätsprobe aushalten, sondern auch eine spontane Abspaltung freier Säuren aus Rückständen gebundener Schwefelsäure durch Lagern ausgeschlossen ist. Seit Anfang 1907 lagernde Nitroseide mit einem namhaften Prozentsatz gebundener Säure, reagierte 1913 absolut neutral und hatte an Halt, Glanz und Elastizität nichts eingebüßt. Dagegen war bei säurearmen Nitroseiden zu beobachten, daß ihre qualitativen Eigenschaften hinter den anderen zurückblieben. Im übrigen kommt aber die Stabilitätsprobe von Professor Heermann nur bei Stickereien in Betracht, welche der sogenannten Trockenbeize unterliegen, denn weder beim Färben noch beim Weiterverarbeiten von Kunstseide tritt eine Erhitzung auf 140° C. — noch dazu eine einstündige — in Wirkung. Bei der Spitzen-Industrie jedoch kommt ein Aufenthalt in einer Hitze von 140° nur für wenige Minuten in Frage, und nach der Meinung des Direktors einer der maßgebendsten Plauener Spitzen-Aetzanstalten, hat der größte Teil der Zerstörung beim Aetzen seine Ursachen nicht in der Seide, Wolle oder Baumwolle, sondern in dem Alter und der Aufbewahrungsart des Stoffes. Auch die Elberfelder Seidentrocknungsanstalt äußerte sich dahin, daß sie anläßlich des bei 140° C. vorgenommenen Trocknungs-Prozesses Veränderungen der Seide, im speziellen der Marken Obourg und Tubize, kaum wahrgenommen habe.

Nach alledem lassen sich die Angriffe gegen die Nitroseiden mehr als eine Erscheinung des Krisenjahres beurteilen, ohne die Tatsache aus der Welt zu schaffen, daß da, wo auf Seidenähnlichkeit, wirkliche Elastizität und edles Aussehen Wert gelegt wird, die Nitroseide das geeignete Material darstellt, während dort, wo man die Verbindung mit Wolle oder Baumwolle durch Stück-Bleichen oder -Färben hohe Ansprüche an das Gut stellen muß, nur Viskose in Frage kommen kann. Die Webereibranche, soweit sie nicht im Stück färbt, sondern die Garne gefärbt bezieht, bedient sich fast ausnahmslos der Nitroseide, und auch die jüngste Branche, welche Kunstseide aufgenommen hat, die Wirkwaren-Industrie, bevorzugt sie.

Ueber die Aussichten für das neue Jahr läßt sich wenig sagen. Mit Ausnahme der nach Viskose verlangenden Rohkleiderstoff-Weberei sind noch keine Merkzeichen wesentlicher Besserung vorhanden und auch die Wirkwaren-Industrie klagt über schwaches Geschäft. Nur das eine läßt sich voraussehen, daß in Zukunft für die Zwirnereien allein die guten Zeiten vorüber sind. Lohnende Preise können sie, nachdem sie selbst dieselben heruntergebracht haben, deshalb nicht mehr erwarten, weil die Kunstseidefabriken, soweit sie Nitroseiden machen, für ihre Notizen an der Grenze des Möglichen angelangt sind und aufschlagen müssen, wenn sie etwas verdienen wollen. Die Viskose-Fabriken aber haben eigene bedeutende Zwirnereien und treten als ihre Konkurrenten auf. Diesem Beispiel werden die erstgenannten bald folgen müssen, da ihnen die Zwirnereien allein aus den verschiedensten Gründen für lohnende Plazierung ihrer Produkte keine genügende Gewähr mehr bieten. Die Preise sind für alle Sorten einfaches Rohgespinst in den kouranten Titres auf Mk. 12.— bis 11.50 zurückgegangen. Wieweit die Bestrebungen, angesichts der schlechten Fabrikationsergebnisse einzelner Nitrofabriken, in bescheidenen Grenzen eine Erhöhung durchzudrücken, Erfolg haben werden, wird bereits der Monat Januar zeigen.

Halle a S. Die einzige Filmfabrik Deutschlands, die A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin wird im Anschluß an ihr Werk in Greppin bei Bitterfeld, nachdem der Absatz nach dem In- und Aus-

land außerordentlich gestiegen ist, eine zweite Filmfabrik errichten, die ebenso wie die erste in Greppin erbaut werden soll. Die Gesellschaft kann in Zukunft täglich 120000 Meter Film liefern. Die neue Fabrik wird unweit der alten errichtet werden und soll schon im Sommer 1914 ihre Tätigkeit aufnehmen. Die Filmfabrik kommt dann den größten und bedeutendsten Werken des Auslandes gleich.

Warenzeichen. Zur Zeit ist für die Geschäftswelt der Entwurf zum neuen Warenzeichengesetz von größerer Bedeutung. Daher dürfte die Mitteilung von der Gründung eines „Verbandes der Warenzeichen-Interessenten" verschiedentlich Interesse erregen. Dieser Verband, welcher sich die Benützung der nur einmal vorhandenen Kartothek, die zur Prüfung von Warenzeichen unerläßlich ist, gesichert hat, will seinen Mitgliedern folgendes bieten: 1. Vorprüfung von Warenzeichen auf Kollisionsgefahr mit älteren Zeichen, Beschaffenheitsangaben, Herkunfts- und Bestimmungsangaben, Eigenschaftsangaben, Freizeicheneigenschaft, Unzulässigkeit auf Täuschungsgefahr hinsichtlich Verwechselungsfähigkeit mit Fluß-, Städte-, Berg-, sowie Personennamen, Weinbergslagen usw., sowie endlich auf Grund bisheriger Entscheidungen. 2. Vorbereitung der Anmeldungen zur Selbstanmeldung von seiten der Mitglieder oder Vertretung durch den Syndikus des Vereins. 3. Bearbeitung von Widersprüchen. 4. Bearbeitung von Beschwerden. 5. Ueberwachung der Warenzeichen der Vereinsmitglieder a) hinsichtlich der Verwechselungsgefahr mit neu eingetragenen, bezw. angemeldeten Zeichen, b) hinsichtlich der Erneuerungsfristen. 6. Juristische Raterteilung. 7. Gutachten in Warenzeichenangelegenheiten. 8. Außergerichtliche Schlichtung von Streitigkeiten durch ein Schiedsgericht. Durch dieses dürfte die große Beunruhigung des Marktes und die vielen Löschungsprozesse, welche ca. 8⅓ Millionen Mark Anwalts- und Gerichtskosten verschlungen haben sollen, sehr eingeschränkt werden. Weiter will der Verband noch segensreich wirken durch Herbeiführung eines Meinungsaustausches unter den Mitgliedern zwecks Feststellung der Freizeichen-Eigenschaft bestimmter Marken oder Ausstattungen oder Aufmachungen; Feststellung von Sonderansprüchen bestimmter Firmen an bestimmten Zeichen, Ausstattungen oder Aufmachungen; Feststellung der Ansichten der beteiligten Verkehrskreise, ob diese und das konsumierende Publikum in einem bestimmten Zeichen, einer bestimmten Ausstattung oder Aufmachung einen Hinweis auf einen bestimmten Betrieb oder eine allgemein übliche Warenkennzeichnung erblicken und Weitergabe der Ergebnisse an die Behörden, insbesondere an das Kaiserliche Patentamt. Durch Begründung einer Vermittelungsstelle in Streitfällen unter den Warenzeicheninhabern zwecks Einschränkung der durch Warenzeichenprozesse hervorgerufenen Beunruhigung des Marktes; durch Berichte an die Regierung, Patentamt, Handelskammern bezw. Handelstag und sonst in Betracht kommende Behörden; durch Vorschläge zu Gesetzesnovellen; durch Einführung von Berufs-Juristen in die Praxis des Warenzeichenrechts. Die Leitung des Verbandes befindet sich in den Händen des Kommerzienrat Stobbe als Präsident, Emil Unruh, Direktor des Danziger Lachs und St. Gaslorowski als stellvertretende Vorsitzende, Direktor Kurt Walter als Generalsekretär und Rechtsanwalt Paul Freudenfeld als Syndikus. Die Geschäftsstelle befindet sich in Berlin SW. 61, Gitschinerstr. 109 und sind die Statuten, sowie ausführliches Programm von dem vorgenannten Generalsekretär zu verlangen.

Technische Notizen.

Salpetersäuremerkblatt. In der Kreishauptmannschaft Dresden wurde bei Errichtung einer Fabrik, die größere Mengen Salpetersäure zu verarbeiten beabsichtigt, unter anderem als Bedingung gestellt, die Bestimmungen des nachstehend wiedergegebenen Salpetersäuremerkblatts zu befolgen und das Merkblatt in den Arbeitsräumen auszuhängen.

Salpetersäuremerkblatt.

Salpetersäure. Vorsicht!

Gefahr: Vergiftung durch nitrose, rotbraune Dämpfe, die beim Verarbeiten der Säure und ihrer Mischungen und beim Verschütten der Säure auf Metalle, Holz-, Sägespäne, Sägespäne, Sägemehl, Stroh, Erde usw. entstehen.

Uebelkeit, Halsschmerzen, Brustschmerzen, Atemnot, Beklemmungen oft erst stundenlang nach dem Einatmen. Häufig Tod sofort oder erst nach Wochen.

Feuersgefahr bei der Berührung von Säure mit brennbaren Stoffen.

Beförderung der Säurebehälter nur durch erfahrene, gewissenhafte Arbeiter, nicht Lehrlinge.

Aufbewahrung: Vor Sonne geschützt, am besten zu ebener Erde auf säurefestem wasserundurchlässigen Fußboden aus Fliesen, Steinplatten, Asphalt usw., nicht Holz oder Zement.

Möglichst kleiner Vorrat.

Kippvorrichtungen oder Abfüllvorrichtungen.

Näheres bei der Gewerbeinspektion.

Verwendung: Einatmen der Dämpfe vermeiden. Gute Dunstabzüge über den Bleigefäßen der Metallbrennereien.

Näheres bei der Gewerbeinspektion.

Zerbrechen der Gefäße, Verschütten der Säure: Am verkehrtesten Aufstreuen von Sägespänen, Sägemehl, Asche, unreiner Erde usw.

Am besten Verdünnen und Fortspülen mit viel Wasser (auch wohl Aufstreuen von ganz reinem ausgeglühten Sande, der später mit Kalk, Ammoniak oder dergleichen abzustumpfen ist). Alle Fenster öffnen und den Raum möglichst bald verlassen.

Arzt aufsuchen, sobald Dämpfe eingeatmet sind oder Beschwerden auftreten. Gegenmittel anwenden.

Lungen- oder Herzkranke sind besonders gefährdet und sollen die Beschäftigung mit Salpetersäure überhaupt vermeiden. Deshalb ärztliche Untersuchung vor Beginn der Beschäftigung.

Vorschriften für Dachpappe. Der Verband Deutscher Dachpappenfabrikanten, der Verein Deutscher Rohpappenfabrikanten und der Verein Westdeutscher Rohpappenfabrikanten haben am 10. Mai 1913 unter Mitwirkung des Königlichen Materialprüfungsamts in Berlin-Lichterfelde die nachstehenden „Normen" für die Lieferung von Rohdachpappe vereinbart:

Die Normen gelten nur für Rohpappe in der Stärke bis einschließlich Nr. 150, d. h. 333 g für das qm.

1. Zur Herstellung von Rohpappe dürfen lediglich folgende Arten von Rohstoffen verwendet werden:
   a) Lumpen,
   b) Abfälle aus der Textil-Industrie, soweit sie faseriger Art sind.
   c) Altpapier.
   Auswahl und Mischungsverhältnisse der Rohstoffe bleiben den Fabrikanten überlassen. Direkter Zusatz von Holzschliff, Strohstoff, Torf, Sägemehl und mineralischem Füllstoff ist verboten.
2. Der Aschengehalt darf nicht mehr als 12 v. H. betragen.
3. Lufttrockene Pappe darf nicht mehr als 12 v. H. Wassergehalt führen.
4. Alle Pappen, die geringere Aufnahmefähigkeit von Anthracenöl als 120 v. H. nach dem Eintauchen aufweisen, gelten für mangelhaft.
5. Rohpappen von normaler Dicke (333 g für das qm und mehr) müssen ein Reißgewicht (für 15 mm breite Streifen) von mindestens 4 kg in der Längsrichtung haben.
6. Als oberste technische Instanz für die Frage der Erfüllung der Normen gilt das Königlich Preußische Materialprüfungsamt in Berlin-Lichterfelde.

Bestimmungen über die Prüfung von Rohdachpappen.

Die Untersuchung von Rohpappen auf das Vorhandensein der durch die Normen festgelegten Eigenschaften muß in folgender Weise ausgeführt werden.

Probeentnahme. Aus 5 Rollen oder Ballen einer jeden Sorte werden einige Meter vom Ende entfernt Stücke von 25 cm Länge über die ganze Breite der Bahn entnommen und einmal zusammengekniffl (Rand auf Rand). Bei ungünstigem Ausfall der Prüfung sollen auf Antrag des Lieferanten weitere 5 Rollen bzw. Ballen in gleicher Weise zur Prüfung herangezogen werden können. Ausschlaggebend ist dann das Mittel aus den Werten aller 10 Proben.

Bestimmung der Festigkeit. Aus jedem der 5 Probestücke wird neben dem Kniff und parallel zu diesem ein Streifen von 15 mm Breite in ganzer Länge (25 cm) entnommen, am besten mit Hilfe einer für derartige Zwecke besonders gebauten Schneidevorrichtung. (Abgebildet und beschrieben in Herzbergs Papierprüfung, 3. Aufl., Seite 9.) Diese 5 Streifen werden einzeln auf einem Festigkeitsprüfer zerrissen, der allen Ansprüchen, die die Materialprüfung an derartige Apparate stellt, entsprechen muß. (Im Materialprüfungsamt werden zurzeit Festigkeitsprüfungen mit Papier, Pappe usw. ausschließlich mit Schopperschen Festigkeitsprüfern ausgeführt.) Das aus den 5 Werten für die Bruchlast gebildete Mittel ist für die Festigkeit maßgebend.

Streifen, die in oder ganz nahe den Einspannklemmen des Apparates reißen, werden nicht berücksichtigt; an ihrer Stelle sind andere aus demselben Probestück entnommene Streifen zu prüfen. Bei der Vornahme der Prüfung ist darauf zu achten, daß die Luftfeuchtigkeit im Versuchsraume annähernd 65 v. H. beträgt.

Bestimmung des Aschengehalts. Aus 2 der 5 Probestücke wird je 1 g Material entnommen und mit Hilfe der hierfür üblichen Vorrichtungen verascht. Das Mittel aus beiden Bestimmungen ist maßgebend. (Auf Veranlassung des Materialprüfungsamtes hat die Firma Schopper in Leipzig eine besondere Zeigerwage gebaut, die nach dem Veraschen der Pappe den Aschengehalt direkt anzeigt.)

Bestimmung der Feuchtigkeit (Wassergehalt). Aus 2 der 5 Probestücke wird unmittelbar nach dem Aufrollen und Abschneiden je ein 10 mm breiter Streifen über die ganze Breite der Bahn entnommen. Beide Streifen werden zusammen in ein Wägeglas gebracht (gekniffl, zerschnitten o. a.), gewogen, bei 100—105° C. völlig getrocknet und wieder gewogen. Der Gewichtsverlust ergibt den Feuchtigkeitsgehalt der Probe.

Aufnahme von Anthracenöl. Aus 2 der 5 Probestücke wird je ein Pappstreifen von 1 g entnommen. Die Streifen werden in aufrechter Stellung langsam in das Oel (Zimmerwärme) gesenkt, völlig untergetaucht, nach 5 Minuten herausgenommen und sobald sie nicht mehr tropfen, gewogen. Die Gewichtszunahme gibt die Menge des aufgenommenen Oels an, in Zentigramm ausgedrückt also direkt die Prozente. Zur Prüfung darf nur Anthracenöl verwendet werden, das von einer unter Kontrolle des Materialprüfungsamts stehenden Stelle bezogen worden ist. Bis auf weiteres ist dies die Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin C. 25, Kaiser-Wilhelm-Str. 18ª.

Das Oel wird in Gefäßen abgegeben, die vom Amt versiegelt sind und die Prüfmarke des Amtes tragen.

Stoffzusammensetzung. Aus den 5 Probestücken werden je etwa 10 qcm Pappe entnommen. Die Proben werden zusammen in Wasser gekocht und dabei durch kräftiges Rühren mit einem Glasstab in Brei verwandelt. Dieser wird auf ein feines Sieb gebracht, ausgewaschen und dann in üblicher Weise für die mikroskopische Prüfung weiter behandelt (Papierprüfung, S. 84—125).

Entscheidung durch das Materialprüfungsamt. Wird die Entscheidung des Materialprüfungsamtes über das Vorhandensein der Normen-Eigenschaften beantragt, so sind die bei der Probeentnahme erwähnten 5 Stücke zwischen steifen Deckeln verpackt an das Amt (Berlin-Lichterfelde) zu senden. In Streitfällen ist anzugeben, welche Eigenschaften der Pappe beanstandet worden sind. Wird der Feuchtigkeitsgehalt bemängelt so sind in Gegenwart einer unparteiischen Person oder eines Vertreters der liefernden Fabrik aus dem Innern von 5 verschiedenen Rollen zusammen etwa 5 kg Pappe in Streifen über die ganze Breite der Bahn zu entnehmen und sofort genau zu wiegen. Die Proben werden dann in festes, glattes Packpapier verpackt, versiegelt und dem Amt eingeschickt.

Gommalit und Elastolin. Ueber diese Kunststoffe erhalten wir von den Erzeugern, den Stockhausen-Kautschukwerken G. m. b. H. in Krefeld, folgende Angaben.

I. „Gommalit". Gommalit ist ein Hartgummi-Ersatz, der im Deutschen Reich und in den verschiedensten Auslands-Staaten zum Patent angemeldet worden ist. Es wird in Platten jeder Stärke in den verschiedensten Farben hergestellt. Gegenüber allen übrigen Hartgummi-Ersatzstoffen unterscheidet es sich durch sein äußerst geringes spez. Gewicht (ca. 1,25) und seine Unzerbrechlichkeit. Es läßt sich sehr gut sägen, bohren, feilen, fräsen und man kann deshalb fast alle Gegenstände durch Bearbeitung aus Gommalit herstellen. Das Gommalit kann leicht zu einem bleibenden Hochglanz poliert werden. Bei höheren Temperaturen erweicht es nicht und ist widerstandsfähig gegen heißes Oel und die in Frage kommenden Säuren.

In elektrischer Hinsicht ist das Gommalit ein sehr guter Isolator. Nach der Untersuchung der Kaiserlichen Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Berlin hat eine 2 mm starke Platte

einen Durchgangs-Widerstand von 1400 Megohm bei 1400 Volt
„ Oberflächen- „ „ 1700 „ „ 1000 „
eine Durchschlags-Spannung „ 17000 eff. Volt.

Infolge seiner Eigenschaften eignet sich das Gommalit für alle Zweige der Elektrotechnik und des Maschinenbaues, im besonderen für Schalt- und Zählertafeln, Isolationswände, Traversen, Grundplatten für die verschiedensten Apparate, als Isolator jeder Art stromleitender Teile, und infolge seiner Oelbeständigkeit besonders für den Transformatorenbau. Ferner findet das Gommalit viel Anwendung für Friktionsscheiben und -Konen, und neuerdings hat es sich auch mit Vorteil in der Knopffabrikation eingeführt

II. „Elastolin" Elastolin ist ein Weichgummiersatz, der bereits in den verschiedensten Ländern patentiert ist. In seiner Elastizität ist er dem Kautschuk ebenbürtig und unterscheidet sich von ihm hauptsächlich dadurch, daß das Elastolin gegen Benzin, Petroleum, alle Oele und sonstige organische Lösungsmittel absolut beständig ist, während Kautschuk bekanntlich von diesen Stoffen stark angegriffen wird. Wenn auch die Wasserbeständigkeit des Elastolins an sich keine so große wie die des Kautschuks ist, so hat man doch Wege gefunden, um das Elastolin in den Fällen mit Vorteil zu gebrauchen, wo der Einfluß des Wassers eine Rolle spielt. Infolge seiner Eigenschaften findet das Elastolin ausgedehnte Verwendung zur Herstellung von Schläuchen, Dichtungsplatten und Dichtungsringen für Oel, Benzin, Petroleum, Karbolineum etc., ferner für Staubsaugeschläuche, Preßluftschläuche, Autogenschläuche und Gasschläuche. Bezüglich der letzteren ist zu bemerken, daß sie gasdichter sind, als Kautschukschläuche, da Kautschuk bekanntlich nicht absolut undurchlässig für Gas ist. Von den sonstigen Verwendungszwecken des Elastolins seien noch genannt Fußmatten und Läufer, Polizeiknüppel, Polstermassen, Stempelplatten, Zahlteller und Türbuffer, Signierbuchstaben und -Zahlen, die Walzenmasse für Buchdruckmaschinen, die Papier- und Tapetenindustrie, Buchdruckertuch und imprägnierte Gewebe für ölfeste Arbeiterschürzen etc. und als Wachstuchersatz.

Gegenüber der Verwendung von Kautschuk bietet das Elastolin große Preisvorteile, ganz abgesehen davon, daß es dem Kautschuk in vielen der oben genannten Anwendungsmöglichkeiten weit überlegen ist. Eine ganz besondere Verwendung findet das Elastolin bei der „Justo-Autoreifen-Füllung". Unter diesem Namen wird von den Stockhausen-Kautschukwerken seit einigen Jahren eine Füllmasse für Autoreifen erzeugt, die sich im Gebrauch sehr gut bewährt hat, wie die große Anzahl der eingegangenen Zeugnisse zeigen. Diese Füllmasse stellt ein hochelastisches Material dar, welches die im inneren Luftschlauch eines gewöhnlichen Pneumatiks vorhandene Luft vorteilhaft ersetzt. Der Justo-Masse ist ein hoher Prozentsatz Luft einverleibt, wodurch ihre an und für sich bedeutende Elastizität noch sehr gesteigert wird. Ueber dem Luftschlauch befindet sich ebenso wie bei den gewöhnlichen Pneumatiks die Laufdecke, event. mit Gleitschutz. Der Masse wird in den Luftschläuchen ein Druck erteilt, der ungefähr der gleiche ist, wie der Atm.-Druck eines Pneumatiks beim Fahren mit Luft, d. h. der Druck paßt sich der Schwere des jeweiligen Wagengewichts auch bei der Justo-Bereifung an. Die Vorteile sind sehr mannigfaltig. Vor allem kann der Luftschlauch nicht wie bei mit Luft gefüllten Pneumatiks platzen; Scherben, Nägel, spitze Steine oder sonstige scharfe Gegenstände können keine Pannen und keine unnötigen Zeitverluste verursachen. Infolge des gleichbleibenden Druckes werden auch die Laufdecken wesentlich geschont, und sie können auch an sich bedeutend mehr abgefahren werden, als man es sonst beim Fahren mit Luft wagen würde. Dadurch entsteht eine beträchtliche Ersparnis an Gummimaterial, die noch dadurch vergrößert wird, daß die für die Füllungen verwendeten Luftschläuche nicht erneuert zu werden brauchen, so lange die Füllungen verwendet werden.

Personalnotizen.

Carl Reimarus †. Am 24. September 1913 starb in der Kolonie Grunewald nach längerem schwerem Leiden der Fabrikdirektor Dr. phil. Carl Reimarus. Geboren 1863 in Stettin war R. von 1886—1890 Assistent bei A. W. von Hofmann und trat dann als Chemiker in die staatliche Pulverfabrik Hanau ein, wo er zunächst in der Schießwollfabrikation tätig war und sich an den Untersuchungen beteiligte, welche die Erzielung größerer Haltbarkeit der Nitrozellulose zum Gegenstand haben. Vom Jahre 1894 ab übernahm er die Leitung einer Kollodiumwollefabrik in Rheinau und trat von da im Jahre 1900 in die Chem. Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering über. Hier hat der Verstorbene sich hervorragende Verdienste durch die Ausbildung der Fabrikation des künstlichen Kampfers erworben. Das Verfahren hat damals, als der Preis des natürlichen Kampfers von Japan aus um das Vielfache gesteigert wurde, nicht nur für die Zelluloidfabrikation, sondern auch für die Pulverfabrikation wesentliche Bedeutung gehabt und hat sie noch heute.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

38h. T. 18 237. Verfahren zum Färben, Konservieren und Feuerfestmachen und zur Steigerung der mechanischen Festigkeit von Holz und Zellulose als Hauptbestandteile enthaltenden Materialien. Dr. Emil Trutzer, Freiburg i. Br. 19. II. 13.

39a. S. 38 131. Poliermaschine für Steinnußknöpfe. Sylbe & Pondorf, Maschinenbaugesellschaft, Schmölln S.-A. 27. I. 13.

76r. L. 36 044. Verfahren zur Herstellung eines aus Textil- und Papierfasern zusammengesetzten Garnes; Zus. z. Anm. L. 34537. Max Löser, Dresden 15. II. 13.

39a. P. 27 226. Maschine zur Herstellung von Hohlkörpern aus Zelluloid oder ähnlichen Stoffen. Georg Phillipp, Neukölln. 6. VII. 11.

55d. Sch. 43720. Kanal- oder Schachttrockner, insbesondere zum Trocknen von Papptafeln. Benno Schilde, Maschinenfabrik und Apparatebau, G. m. b. H, Hersfeld. 26. IV. 13.

39a. G. 37874. Verfahren zur Herstellung von Schläuchen aus einer Masse von Leim, Glyzerin und pulverförmigen Stoffen. K. Albin Gärtner und K. August Nestler, Wiesa i. Sa. 11. XI. 12.

39b. E. 19048. Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften des synthetischen Kautschuks. Dr. Julius Ephraim, Berlin. 31. III. 13.

39b. St 18 080. Verfahren zur Herstellung eines unschmelzbaren Kondensationsproduktes aus Phenolen und Formaldehyd. Julius Stockhausen, Crefeld. 7. I. 13.

Erteilungen:

29b. 270 051. Verfahren zum raschen Verspinnbarmachen von rohen Zellulosexanthogenatlösungen. La Société Anonyme pour la Fabrication de la Soie de Chardonnet, Besançon, Doubs, Frankr. 12. III. 11.

39b. 270 272. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse für geformte Gebilde. Naamlooze Vennootschap Hollandsche Proteine Maatschappij, Amsterdam. 3. V. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien) Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pilnikau i. B.), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Spandau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Frankfurt a. M.), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von **Dr. Richard Escales** (München).

15. Februar 1914	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.-, Ausl. M. 22.-, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redakt. an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bez. sow. für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heyse-Str. 26.	4. Jahrgang Nr. 4

Die Herstellung von Zelluloidkämmen.

Von Ingenieur P. Hoffmann, Zehlendorf-Mitte.

Unter den für die Kammherstellung in Frage kommenden Stoffen steht das Zelluloid an hervorragender Stelle. Dies ist nur zum Teil darauf zurückzuführen, daß die Verarbeitung des Zelluloids weniger Schwierigkeiten bietet als diejenige anderer Stoffe der Kammindustrie, z. B. Horn, Elfenbein, Schildpatt; denn die Gummikammherstellung ist nicht wesentlich schwieriger, auch ist der Kampfergeruch des Zelluloids keine angenehme Zugabe. Hauptsächlich ist vielmehr die allgemeine Verbreitung des Zelluloidkammes darin begründet, daß es ohne weiteres gelingt, durch Zelluloid die verschiedensten wertvollen Rohstoffe nachzuahmen, so daß man nicht nur Kämme zur Haarpflege, sondern auch die verschiedensten Schmuckkämme herstellen kann. Erst durch das Galalith ist dem Zelluloid in dieser Hinsicht ein gefährlicher Nebenbuhler entstanden.

Bei der Zelluloidkammherstellung sind folgende Arbeiten auszuführen: 1. die Herstellung der Kammplatte, 2. das Abschrägen des Zahnfeldes, 3. die Herstellung sowie das Abrunden und Zuspitzen der Zähne, 4. das Schleifen, Polieren und Verzieren des Kammes. Während früher alle diese Arbeiten von Hand geleistet werden mußten, finden heute allgemein Maschinen Anwendung, die zum Teil automatisch arbeiten. Bei manchen Verfahren werden auch einzelne der angegebenen vier Arbeiten gleichzeitig ausgeführt, und schließlich sind Methoden bekannt, nach denen in einem einzigen Arbeitsgange Kämme erhalten werden, die bis auf geringfügige Vollendungsarbeiten völlig fertig sind.

1. Die Herstellung der Kammplatte. Als Rohmaterial dient entweder eine Zelluloidplatte von der erforderlichen Dicke oder ein Block, dessen Querschnitt gleich der Gestalt einer Kammplatte ist. Im ersteren Falle werden aus der Platte Stücke von der Größe eines Kammes ausgeschnitten, die je nach dem besonderen Arbeitsverfahren verschieden gestaltet sind, im zweiten Falle zerlegt man den Block durch Schnitte im Abstande der Kammdicke in die einzelnen Werkstücke. Bei dem später noch näher zu erläuternden Verfahren, beziehungsweise der Maschine von F. Seeger & Co. (D. R. Patent Nr. 100997) gelangt ein Zelluloidband zur Verwendung, dessen Breite gleich der einfachen oder mehrfachen Kammlänge ist. Dies wird erst nach der Herstellung der Kammzähne in einzelne Kämme zerschnitten.

2. Das Abschrägen des Zahnfeldes. Da der fertige Kamm keilförmig gestaltet ist, muß das Kammwerkstück entsprechend abgeschrägt werden. Dies geschieht entweder vor der Herstellung der Zähne oder gelegentlich des bereits erwähnten Abrundens und Anspitzens der Zähne. Zum Abschrägen wird die ausgeschnittene Kammplatte an einem meist um eine vertikale Achse rotierenden Fräser vorbeigeführt, der von der einen Seite das überflüssige Material fortnimmt, worauf die gleiche Arbeit nach dem Umdrehen des Werkstückes wiederholt wird. Statt dessen kann man auch eine Doppelfräseranordnung benutzen, so daß beide Seiten in einem Arbeitsgang bearbeitet werden. Hierbei entsteht eine nicht unwesentliche Menge Abfall, man hat daher versucht, die Platte in Formen keilförmig zu pressen. Diese Versuche sollen kein brauchbares Ergebnis gehabt haben, da man bei Verwendung von frischem Zelluloid poröse Platten erhielt, während beim Pressen getrockneten Materials so erhebliche Materialspannungen entstanden, daß die Kammzähne abbrachen. Ersteres ist ohne weiteres erklärlich, letzteres ist aber wohl darauf zurückzuführen, daß erheblich mehr Material benutzt wurde, als für die kegelige Platte nötig war, so daß übermäßige Materialverschiebungen erforderlich waren. Recht zweckmäßig ist das Verfahren von C. Bensinger (Amerik. Pt. Nr. 688223), nach welchem ein Zelluloidblock vom Querschnitt einer Kammplatte durch Schnitte entsprechend den schrägen Flächen des Kammes zerschnitten wird. Noch weniger Verlust entsteht nach einem weiteren Vorschlag von Bensinger dadurch, daß die abgeschrägten Kammplatten durch Spritzen von Zelluloidmasse mittels der bekannten Rohrpresse erzeugt werden, die in der Zelluloidindustrie zur Herstellung von Rohren allgemein benutzt wird (Amerik. Pt. Nr. 688222).

3. Herstellung und Bearbeitung der Zähne. Die Kammzähne werden im allgemeinen nach

drei Verfahren hergestellt: durch Ausschneiden, Stanzen und Pressen in Formen. Bei dem ersten werden entsprechend den Zahnlücken Einschnitte ausgeführt, so daß das an diesen Stellen befindliche Material in Form von Spänen entfernt wird. Beim Stanzen wird das überflüssige Material nur von den Kammzähnen getrennt, ohne daß es selbst zerkleinert wird. Es kann hierbei sogar zusammenhängend bleiben und bildet dann selbst eine zweiten Kamm. Das Pressen in Formen bewirkt lediglich eine Verschiebung des benutzten Materials und kann derart ausgeführt werden, daß nicht mehr Zelluloid erforderlich ist als das Volumen des fertigen Kammes beträgt. Bei allen drei Verfahren kann gleichzeitig mit der Herstellung eine Formgebung der Zähne stattfinden, wobei ebenfalls Material entfernt oder nur verschoben wird. Schließlich sind kombinierte Preß- und Schneid- sowie Preß- und Stanzverfahren bekannt.

Das Ausschneiden der Zähne. Bei der ursprünglichen Handarbeit des Kammachers wurde jeder Zahn einzeln ausgeschnitten; diese Arbeitsweise ist auch auf die Kammschneidemaschinen übertragen, sowohl auf die von Hand betriebenen als auch auf einen wesentlichen Teil der automatischen. Seit einigen Jahren kennt man aber auch Maschinen, welche alle Zähne eines Kammes gleichzeitig ausschneiden und sogar abrunden. — Zum Einschneiden der Zahnlücken dienen in der Regel Kreissägen, gegen welche die in eine Kluppe eingespannte Kammplatte vorgeschoben wird. Nach jedem Schnitt wird die Kluppe zurückgezogen, um die Zahnteilung seitlich verschoben und sodann von neuem vorwärts bewegt. Eine in ähnlicher Weise arbeitende automatische Maschine von Gebrüder Remmelt & Co. (D. R. Patent Nr. 30311) ist in Figur 1 dargestellt. In

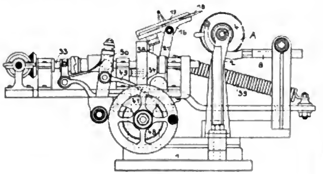


Fig. 1.

Lagern 2 auf der Grundplatte 1 ist eine beständig umlaufende Welle 4 gelagert, auf der eine Anzahl von Kreissägen A je nach der Zahl der gleichzeitig zu schneidenden Kämme befestigt ist. Parallel zur Welle 4 ist an einer Prismenführung ein Schlitten 41 verschiebbar, der die Kluppen für die Kammplatten 18 trägt. Sie bestehen aus zwei Platten 16, 17, die durch Schrauben mit Flügelmuttern zusammengehalten werden. Die Platten 16 sitzen drehbar auf einem Rahmen 21, der am Schlitten 41 drehbar gelagert ist und durch eine Feder 39 gegen eine Schablone gezogen wird, die am Schlitten 41 befestigt ist und die Tiefe der Zahnlücken bestimmt. Die Kluppen werden zum Einschneiden gegen die Kreissägen geneigt und nach dem Schnitt wieder angehoben, indem eine Stange 36 durch eine Kurvenscheibe 34 entsprechend bewegt wird. Ist der Kamm außer Eingriff mit der Säge, dann erfolgt eine Verschiebung des Schlittens 41 um die Zahnteilung, worauf die Kluppen wieder in die Schneidstellung gebracht werden. Die Schaltbewegung des Schlittens 41 wird durch eine Schraubenspindel bewirkt, die achsial unverschiebbar gelagert ist, während die zugehörige Mutter am Schlitten 41 befestigt ist. Auf der Spindel sitzt ein Schaltrad 48, in dessen Zähne eine Klinke 49 an einer Kulisse 50 eingreift, die durch eine Kurvenscheibe gesteuert wird. Je nach der Einstellung der Klinke an der Kulisse wird das Schaltrad um einen größeren oder kleineren Winkel gedreht und demgemäß der Schlitten 41 verschoben. Da bei der Herstellung von Kämmen mit sehr feinen Zähnen, z. B. Staubkämmen, die Sägen sehr dünn sein sollen, da sie genau den Zahnlücken entsprechen müssen, können sie sich während des Schneidens verbiegen, so daß die Zahnlücke zu breit geschnitten wird, was den betreffenden Kamm in der Regel wertlos macht. Um das zu vermeiden, sind Sägenführungen vorgesehen, die aus zwei an beiden Seiten der Sägen angeordneten Armen 8 bestehen, die Führungsstücke tragen, welche sich dicht an die Sägen anlegen. Die Arme stehen unter der Wirkung von Federn, werden durch die Kammplatten herabgedrückt und kehren nach Beendigung des Schnittes wieder in ihre Anfangsstellung zurück. Welle 33, welche die Kluppen und die Schlitten 41 bewegt, ist mit dem Maschinenantrieb durch eine Klauenkupplung verbunden, welche automatisch ausgerückt wird, sobald der Schlitten das Ende seiner Bahn erreicht hat, beziehungsweise die Kämme fertig geschnitten sind.

Derartige Maschinen sind in verschiedenen Ausführungsformen bekannt, die im Wesen übereinstimmen und nur hinsichtlich des Antriebes der einzelnen Teile voneinander abweichen. Die Leistung der Maschine kann dadurch erhöht werden, daß in jede Kluppe mehrere Kammplatten eingespannt werden, die gleichzeitig ausgeschnitten werden.

Eine andere Art der automatischen Schneidmaschinen bilden die sogenannten Trommelmaschinen. Hier sind zwischen Scheiben mehrere Kluppen angeordnet und rotieren um die den Scheiben gemeinsame Welle, wobei die eingespannten Kammplatten nacheinander durch eine beständig umlaufende Kreissäge geschnitten werden. Nach einmaligem Umlauf der aus den Scheiben und den Kluppen gebildeten sogenannten Trommel, bei dem jede Kammplatte einmal eingeschnitten worden ist, wird eine seitliche Verschiebung zwischen Säge und Trommel um die Zahnteilung bewirkt, worauf der nächste Schnitt erfolgt, und so fort.

Die Figur 2 zeigt eine Teilansicht einer Trommelmaschine von L. M. Chorier (D. R. P. Nr. 28039).

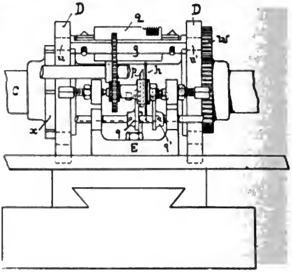


Fig. 2.

Die Scheiben D der Trommel sitzen lose auf der Welle C und tragen die Kluppen g mit Kammplatten 2, wäh

rend sie durch Stellringe, die auf der Welle C befestigt sind, gegen seitliche Verschiebung gesichert sind. Der eine Stellring x ist mit soviel Einschnitten versehen wie Kluppen vorhanden sind und wird durch einen unter Federwirkung stehenden Hebel, der an der neben dem Stellring sitzenden Scheibe D gelagert ist und mit einem freien Ende in einen der Einschnitte greift, mit der Trommel gekuppelt, so daß diese an der Drehung der Welle C teilnimmt. Der andere Stellring trägt ein Zahnrad, welches mit Zahnrädern w kämmt, die auf den Zapfen u' der Kluppen sitzen. Um diesen und einen Zapfen u können die Kluppen gedreht werden. Dreht sich die Trommel mit der Welle, dann behalten die Kluppen ihre Lage, da sich die relative Stellung der Räder w zum Zahnrad auf dem Stellring nicht ändert. Wird aber die Verbindung zwischen Trommel und Welle durch Herausheben des erwähnten Hebels aus dem Einschnitt des Stellringes x gelöst, dann drehen sich die Kluppen, so daß die entgegengesetzte Seite der Kammplatte gegen die Säge gerichtet wird. Die Zahnräder und die Einschnitte der Scheibe x sind derart in Uebereinstimmung gebracht, daß die Kluppen eine halbe Umdrehung machen, während das Sperrende des Kupplungshebels von einem Einschnitt zum nächsten gelangt. Da es dann unter der Wirkung einer Feder in diesen Einschnitt einfällt, bleiben die Kluppen in der neuen Stellung stehen. Diese Umstellung ermöglicht eine höchst einfache Herstellung der Staubkämme, ohne daß ein Umspannen der Kammplatten erforderlich ist. Das Schneiden der Zähne wird in der gleichen Weise bewirkt wie das Gewindeschneiden auf der Drehbank. Während nämlich die Trommel langsam umläuft, wird der die Säge h tragende Support E mittels einer Schraubenspindel allmählich parallel zur Welle C verschoben, derart, daß nach einem vollen Umlauf der Trommel die Säge um die Zahnteilung verschoben ist und die nächste Zahnlücke einschneiden kann. Dicht neben der Säge ist ein Stahl p angebracht, welcher während des Einschneidens der Säge am Anfang der benachbarten Zahnlücke einen dreieckigen Ausschnitt herstellt, so daß der nächste Zahn zugespitzt wird. Statt des Stahles kann auch ein Fräser benutzt werden. An den Enden der Hebel q, q' sind Sägenführungen vorgesehen, welche sich unweit der Schneidstelle gegen die Säge legen. Sie werden durch die Kammplatten allmählich herabgedrückt, kehren aber nach erfolgtem Schnitt sofort in die Anfangsstellung zurück, da die Hebel q, q' entsprechend durch Gewichte belastet sind.

Während die beschriebene Maschine in erster Linie zum Schneiden von Staubkämmen bestimmt ist, schneidet die Maschine nach Figur 3 (L. M. Chorier

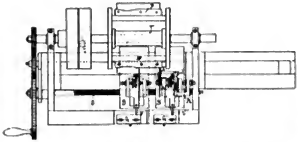


Fig. 3.

D. R. P. Nr. 30068) Frisierkämme mit groben und feinen Zähnen. Hierzu sind auf zwei getrennten Supporten B, B' zwei Sägen angeordnet, deren Dicke gleich der Breite der Zahnlücken für die beiden Zahnreihen ist. Die Spindel O, welche die Verschiebung der Supporte bewirkt, ist mit zwei verschiedenen Gewinden versehen, das eine besitzt eine Ganghöhe gleich der Teilung der feinen, das andere der groben Zähne. Die Trommel T trägt die Kluppen P. Um Kämme mit verschieden langen Zähnen schneiden zu können, sind vor den Supporten einstellbare Schablonen G, G' befestigt, gegen welche Zapfen V, V' an den Supporten angedrückt werden. Zu diesem Zweck stehen die Supporte unter der Wirkung von Federn. Das Durchbiegen der dünnen Säge für die feinen Zähne wird durch eine Sägenführung l verhindert, die an einem drehbaren, durch ein Gewicht K belasteten Bügel J einstellbar befestigt ist und sich dicht unter der Schnittstelle an die Säge anlegt. Sind die Kämme fertig geschnitten, dann setzt ein an dem Support B vorgesehener Stift eine Glocke in Tätigkeit, welche den mehrere Maschinen bedienenden Arbeiter auf die Beendigung der Arbeit aufmerksam macht.

Anstatt die Zahnlücken mit einer einzigen Säge nacheinander auszuschneiden, hat man eine große Anzahl von Sägen auf einer gemeinsamen Welle angeordnet, für jede Zahnlücke eine besondere Säge, läßt diese gleichzeitig auf die Kammplatte wirken und erhält in der sonst für eine Zahnlücke erforderlichen Zeit einen fertig geschnittenen Kamm, ohne daß eine seitliche Verschiebung der Kammplatte nötig ist. Hierdurch ergibt sich eine höchst einfache Maschine, wie Fig. 4,

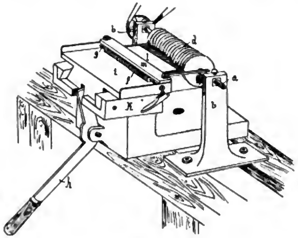


Fig. 4.

welche die Bauart von Th. Pavlin (Oesterr. Pat. Nr. 11509) zeigt, erkennen läßt. Auf einer Welle a, die in Lagern b drehbar ist, sind Sägen d befestigt, welche durch Stellringe von der Breite der Kammzähne voneinander getrennt sind. Sämtliche Sägen werden durch eine auf das eine Ende der Welle aufgeschraubte Mutter zusammengehalten, bei der Herstellung kleinerer Kämme wird zwischen dieser und der letzten Säge eine entsprechend lange Hülse auf die Welle a geschoben. Ein Support i, auf dem die Kammplatte l mittels einer Klemmplatte m festgehalten wird, ist auf einem Gestell k verschiebbar, wozu ein Handhebel h dient. Unterhalb der Kammplatte l sind Stützleisten f vorgesehen, welche an einem Ende auf eine am Support befindliche Stange g aufgereiht sind und mit dem anderen sich auf die Stellringe zwischen den Sägen d stützen. Es ist demgemäß jeder einzelne Zahn besonders unterstützt. Die Maschine kann für verschieden gestaltete Kämme benutzt werden, es ist nur nötig, Sägen von entsprechender Größe und Dicke auf der Welle a anzuordnen.

(Fortsetzung folgt.)

Ueber Isoliermaterialien der Elektrotechnik und ihre Prüfung.

Von Prof. Dr. F. W. Hinrichsen, Berlin-Zehlendorf. (Schluß.)

2. Schlagbiegefestigkeit.
   α) 3 Versuche bei Zimmerwärme
   β) 3 Versuche in Kälte bei etwa —23° C. (Dieser Versuch nur bei Materialien, die im Freien verwendet werden).

Die Schlagbiegeversuche sind mit einem Normalpendelschlagwerk für 150 cm · kg auszuführen.

Die Schlagfinne soll einen Schneidenwinkel von 45° besitzen und ist nach r = 3 mm abzurunden.

Die Stützweite beträgt 70 mm.

Die Auflager A A müssen gemäß Abbildung 2 nach einem Winkel von 15° hinterschnitten, die Auflagerkanten ρ nach r = 3 mm abgerundet werden, damit die

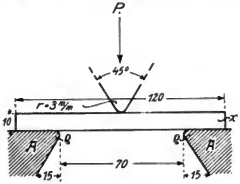


Abb. 2.

Proben unbehindert durch die Auflager gehen können. Die Schlagversuche werden ausgeführt:

α) bei Zimmerwärme,

β) an Proben, die unmittelbar vor dem Einbringen in das Schlagwerk auf etwa —23° C. abgekühlt worden sind.

Vergleichszahlen werden zweckmäßigerweise später aufgestellt unter Zugrundelegung der mit dem Normalschlagwerk erhaltenen Versuchswerte.

3. Kugeldruckhärte.

3 Versuche. Als Normalapparat ist der Martens-Heynsche Härteprüfer zu verwenden. Angewendet wird eine Stahlkugel von 5 mm Durchmesser, die insgesamt 0,1 mm tief in die Probe eingedrückt wird. Die Belastungsgeschwindigkeit bis zur Erreichung der Eindrucktiefe von 0,1 mm hat 2,5 Min. zu betragen. Sodann wird am Manometer die Kraft P in kg abgelesen und gilt als Härtemaß $P_{0,1}$.

Die Eindrücke sollen in der Mitte der 15 mm breiten Probe liegen.

Die Versuche sind bei 18—20° C. auszuführen.

Die Vergleichszahlen G bestimmen sich wie folgt:

$P_{0,1}$ = 73,1 kg	G = 5
$P_{0,1}$ = 65,0 kg	G = 4
$P_{0,1}$ = 48,7 kg	G = 3
$P_{0,1}$ = 32,4 kg	G = 2
$P_{0,1}$ = 16,2 kg	G = 1.

4. Wärmebeständigkeit. 3 Versuche. Die Wärmebeständigkeit ist durch die Martensprobe mit einem Normalapparat festzustellen.

Die in senkrechter Lage von der Grundplatte g (siehe Abbildung 3) festgehaltenen Proben p werden durch angehängte Gewichtshebel h mit der konstanten Biegespannung δ = 50 kg pro qcm belastet und langsam erwärmt. Die Geschwindigkeit der Temperatursteigung soll 125 bis 150° C. in der Stunde betragen. Die genaue Zahl wird nach Durchprüfung des Normalapparates angegeben und diesem angepaßt.

Ermittelt wird der Wärmegrad Ag, bei dem die Probe eine noch festzusetzende Durchbiegung (Absinken des Hebels) erfährt und eventuell der Wärmegrad Ag, bei dem der Bruch der Probe eintritt.

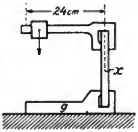


Abb. 3.

5. Frostbeständigkeit. (Nur bei Materialien, die im Freien Verwendung finden.) Die Proben werden wassergetränkt nach vierwöchiger Lagerung unter Wasser abwechselnd 25 mal je etwa 20 Stunden dem Frost bei etwa — 15° C. ausgesetzt, und je vier Stunden in Wasser von Zimmerwärme wieder aufgetaut. Die äußerlichen Veränderungen der Proben nach dieser Behandlung werden festgestellt. Vergleichsziffern werden mangels zahlenmäßiger Versuchsergebnisse nicht angegeben.

6. Verhalten in der Flamme. 3 Versuche.
a) Brandsicherheit. Es wird ein Normalstab 2 Minuten lang an der Flamme geheizt; darnach wird untersucht:

1. ob der Stab nach Entfernen der Flamme weiter brennt oder erlischt;
2. der Zustand nach dem Brande.

b) Feuersicherheit. Es wird untersucht: 1. die Zündungsdauer (an einer Normalplatte), wobei die Mitte der Platte durch eine Bunsenflamme von unten erhitzt wird;

2. die Eigenbrenndauer, d. h. die Zeit, während welcher ein Normalstab des Versuchsmaterials einen Beitrag zu der Flamme des Bunsenbrenners liefert;

3. der Zustand dieses Stabes nach dem Brande (Kompaktheit usw.)

B. Elektrische Prüfung.

1. Oberflächenwiderstand. Der Oberflächenwiderstand wird gemessen auf einer Platte von 10 · 1 cm bei 1000 V Gleichspannung:

α) im Zustand der Einsendung, jedoch nach Abschleifen der Oberfläche,

β) nach 24-stündiger Einwirkung von Wasser,

γ) nach 3-wöchentlicher Einwirkung von 25 prozentiger Schwefelsäure,

δ) nach 3-wöchentlicher Einwirkung von Ammoniakdampf.

Zur Messung des Oberflächenwiderstandes werden zwei gerade 10 cm lange mit Gummi und Stanniol gepolsterte Elektroden einander parallel in 1 cm Abstand auf die Platte gesetzt. Siehe den Normalapparat Abbildung 4. Das Schaltschema zeigt Abbildung 5. Die eine Elektrode wird über einen Schutzwiderstand von 10000 Ohm mit dem negativen Pol der Gleichspannung von 1000 V verbunden, deren positiver Pol geerdet ist; die andere Elektrode wird mit einer Klemme des Galvanometernebenschlusses verbunden, die andere Klemme liegt an der Erde. Um Kriechströme von der Messung auszuschließen, ist die Zuleitung zum Nebenschluß und von da zum Galvanometer mit einer geerdeten Umhüllung zu versehen, z. B. als Panzerader auszuführen. Die Halteplatte der Elektroden ist zu erden, das Galvanometer und sein Nebenschluß sind auf geerdete Unterlagen zu stellen; die Empfindlichkeit des Galvanometers soll mindestens $1 \cdot 10^{-9}$ Amp. für 1 mm Ausschlag bei 1 m Skalenabstand betragen, durch den Nebenschluß ist die Empfindlichkeit stufenweise auf $^1/_{10}$, $^1/_{100}$, $^1/_{1000}$, $^1/_{10000}$ und $^1/_{100000}$ herabzusetzen. Ein Kontakt des Nebenschlusses dient ferner zum Kurzschließen des Galvanometers; zur Eichung des Galvanometerausschlages wird beim Nebenschluß $1/_{10000}$ statt des Ober-

flächenapparates ein Drahtwiderstand von 1 Megohm eingeschaltet. (Dieser wird aus 0,05 mm starkem Manganindraht unifilar aufgewickelt und braucht nur auf 3% ab-

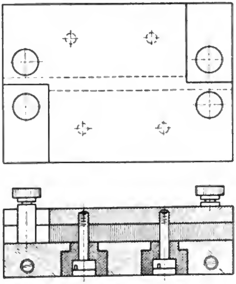


Abb. 4.

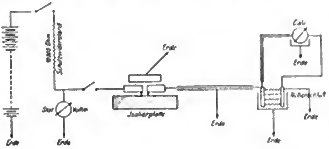


Abb. 5.

geglichen sein.) Der Schutzwiderstand besteht aus 0,1 mm starkem Manganindraht, der unifilar auf ein Porzellan- oder Glasrohr von etwa 6 cm Durchmesser und 50 cm Länge aufgewickelt ist, der Schutzwiderstand ist ebenfalls auf 3% genau abzugleichen. Ein statisches Voltmeter mißt die Spannung hinter dem Schutzwiderstand.

Gang der Messung.

Bei geöffnetem Schalter zwischen Schutzwiderstand und Oberflächenapparat wird mit Hilfe des statischen Voltmeters die Gleichspannung auf 1000 V eingestellt. Bei kurzgeschlossenem Galvanometer wird dann der Schalter zu dem Oberflächenapparat geschlossen; sinkt dabei die Spannung des Voltmeters unter 500 V, so beträgt der Oberflächenwiderstand des Materials weniger als 10 600 Ohm; bleibt die Spannung über 800 V, so kann mit dem Galvanometer gemessen werden.

Die Ablesung des Galvanometerausschlages erfolgt 1 Minute nach dem Anlegen der Spannung.

Die Vergleichszahlen stufen sich folgendermaßen ab:

Oberflächenwiderstand	Vergleichszahlen
über 1 Mill. Megohm . . .	5
1 Mill. bis 10 000 Megohm .	4
10 000 bis 100 Megohm . .	3
100 bis 1 Megohm	2
1 bis 1/100 Megohm . . .	1
unter 1/100 Megohm . . .	0

Zu jeder Versuchsreihe sind drei Platten zu verwenden, an jeder Platte siud mindestens zwei Messungen vorzunehmen.

Zu β. Nach dem Herausnehmen aus dem Wasser werden die Platten mit einem Tuch abgerieben und vertikal bei Zimmertemperatur in nicht bewegter Luft zwei Stunden stehen gelassen, um die äußerlich anhaftende Feuchtigkeit zu entfernen. Danach wird die Messung vorgenommen.

Zu γ. Nach dem Herausnehmen aus der Schwefelsäure werden die Platten etwa 1 Minute in fließendem Wasser abgespült, danach wie unter β behandelt.

Zu δ. Die Platten werden in großen Glasgefäßen aufgehängt, auf deren Boden eine gesättigte wässerige Ammoniaklösung sich befindet, die Gefäße werden mit Glasplatten abgedeckt. Von 3 zu 3 Tagen wird etwas Ammoniak zugefüllt, um die Verluste an Ammoniakdampf zu decken. Nach dem Herausnehmen aus den Gefäßen werden die Platten nach Feststellung des Aussehens mit einem trockenen Tuche abgerieben und gemessen.

2. Lichtbogensicherheit.

Die Platte wird horizontal gelegt und zwei etwas angespitzte Reinkohlen von 8 mm Durchmesser in einem Winkel von etwas mehr als einem Rechten gegeneinander auf die Platte gesetzt, gegen letztere in einem Winkel von ca. 60° geneigt. An die Kohlen wird eine Spannung von etwa 220 V gelegt unter Vorschaltung eines Widerstandes von 20 Ohm. Nach Bildung des Lichtbogens zwischen den Kohlen werden diese schnell auf 12 mm auseinander gezogen, so daß der Lichtbogen sicher nicht erlischt. Der Lichtbogen wird 30 Sekunden brennen gelassen. Danach wird eine Elektrode abgehoben und nach dem Erkalten der Platte wieder aufgesetzt. Es ist hierbei festzustellen, ob die Platte zum Glühen kommt, und die Art des Stromüberganges ist zu beschreiben. Hierbei kommen gewöhnlich 4 Möglichkeiten in Betracht:

1. Die Platte leitet in kaltem Zustand nicht.
2. Man sieht kleine von Teilchen zu Teilchen springende Funken.
3. Es bildet sich eine glühende Brücke.
4. Die Platte beginnt wieder zu brennen.

Für die Ausführung der Prüfung von Isoliermaterialien nach dem vorstehenden Arbeitsplan sind mit dem Königlichen Materialprüfungsamte und der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bestimmte Gebührensätze vereinbart.

Ueber Papier- und Zellstoffgarne.

Regierungsrat Dr. K. Süvern, Berlin-Lichterfelde.

(Fortsetzung von Seite 47).

Die Verarbeitung feiner, schmaler Papierstreifen setzt ein sicheres, glattes Zerschneiden einer größeren Papierbahn voraus. Die Gandenbergersche Maschinenfabrik G. Goebel in Darmstadt erreicht das Zerschneiden endlosen Papiers in einem glatten, staubfreien Schnitt und die Aufwickelung der entstandenen Bänder dicht nebeneinander in ihrer Streifenschneid- und Aufwickelmaschine (D. R. P. 75 245 Kl. 55 vom 11. 7. 1893) dadurch, daß zum Schneiden einerseits die bekannten Kreismesser benutzt werden, andererseits aber eine Nutenwalze, deren Nutenkanten die Gegenmesser bilden, und deren zwischen den Nuten stehengebliebene Felder den Papierbändern unmittelbar nach der Zerschneidung als Führungen dienen.

Ferner wird das auf diese Weise zerschnittene Papier sofort nach der Zerschneidung durch die Reibung auf der Gegenmesserwalze geführt und läuft vor seiner Aufwickelung nicht die kleinste Strecke frei, von einer Walze entfernt, die Wickelwalze muß entweder die Gegenmesserwalze direkt berühren oder es sind eine oder mehrere sich jedenfalls direkt berührende Walzen zwischengeschaltet. Auf diese Weise erhält das Papier dieselbe Breite, die es vor dem Zerschneiden gehabt hat, es wird ein sauberer Schnitt erzielt, und die hergestellten Bänder wickeln sich zu glatten, vollkommen staubfreien Rollen auf. In Figur 20 ist die Schneidevorrichtung in der Draufsicht, in Figur 21 die Schneide- und die Wickelvorrichtung in der Ansicht dargestellt.

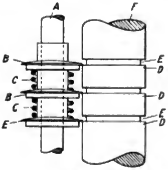


Fig. 20.

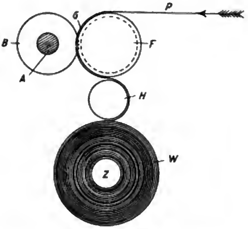


Fig. 21.

Auf der Welle A sitzen die Kreismesser B unverdrehbar auf und werden durch die Federn C an die Kanten D der Nuten E der Gegenmesserwalze F angepreßt. Das Papier P läuft auf der Walze F auf und wird an dem Punkte G glatt zerschnitten. Daraufübernimmt die Walze F die weitere Führung des Papiers und gibt es an die sie berührende Führungswalze H ab, die es gleichfalls unter unmittelbarer Berührung an die Wickelwalze W überliefert. Auf der Wickelwalze mit fester Achse ruhen die Walzen F und H mit verschiebbarer Achse und heben sich entsprechend der Bewickelung der Wickelwalze. Bei der W. E. Goß und J. Goß in Kettering, Engl., patentierten Maschine zum Schneiden schmaler Streifen aus Papier (D. R. P. 100110 Kl. 55 vom 19. 11. 1897) sind unterhalb der an einer gemeinsamen Welle sitzenden Schneidmesser Bürsten an einer Welle angeordnet, die das Papier mit einem nachgiebigen Druck gegen die Messer pressen, um dadurch einen glatten Schnitt zu erzielen (3 Zeichn.). Als Mittel zum sicheren Ableiten der einzelnen Papierstreifen an Streifenschneidmaschinen mit Kreismessern gab W. G. Sinclair in Edinburg Führungsdrähte an, die in einer vor den Kreismessern sitzenden Platte befestigt sind und zwischen den Messerscheiben hindurchreichen und dadurch den zerteilten Papierstreifen zur Führung dienen (D. R. P. 100536 Kl. 55 vom 25. 1. 1898). Endlich ist hier noch zu erwähnen eine Vorrichtung zum Zerschneiden von Papier- und Stoffbahnen in einzelne Streifen, die von Alfred Leinveber in Hilbersdorf b. Chemnitz angegeben ist (D. R. P. 146023 Kl. 55e vom 8. 4. 1902). Er verwendet scharf ineinandergreifende Schneidscheiben mit dazwischen gelagerten Zwischenlagscheiben aus weichem, elastischem Material. Die Zwischenlagscheiben haben einen derartigen Durchmesser, daß die Schneidscheiben auf diesen weichen Zwischenlagscheiben auflaufen, wodurch ein besseres Abziehen der Stoffstreifen gesichert ist. Auf den parallelen, in beliebiger Weise angetriebenen Wellen a b (Figur 22 und 23) sind die vollen Schneidscheiben c und zwischen je zweien eine weiche Zwischenlagscheibe d aufgeschoben, wobei z. B. durch

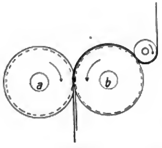


Fig. 22.

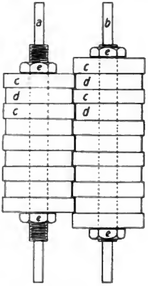


Fig. 23.

die auf den Wellen aufgeschraubten Muttern e die Befestigung der Schneidscheiben auf den Wellen gesichert ist. Die auf den beiden Wellen befestigten Schneidscheiben c greifen derart scharf ineinander, daß beim Hindurchführen einer Papierbahn zwischen den Scheiben ein Zerschneiden in einzelne Streifen bewirkt wird, wobei je nach der Dicke des Stoffes das Ineinandergreifen der Schneidscheiben durch Einstellen der Wellen reguliert werden kann. Die Zwischenlagscheiben d haben die Breite der gegenüberliegenden Schneidscheiben und einen derartigen Durchmesser, daß die Schneidscheiben c auf den weichen Zwischenlagscheiben d auflaufen und den zu zerschneidenden Stoff auf die letzteren pressen, so daß ein gutes Abziehen des zu schneidenden Gutes und der geschnittenen Streifen gesichert ist.

Am Anfang des vorliegenden Aufsatzes (Kunststoffe 1914, S. 21, linke Spalte, Mitte) war darauf hingewiesen, daß mit Gold oder Silber überzogene Papierfäden in Japan zur Gewebeverzierung verwendet werden. Nach F. Fischbach sind diese in Ostasien für Handwebereien und Stickereien verwendeten Papierfäden nur auf einer Seite vergoldet und eignen sich daher nicht für die abendländische Weberei und Stickerei, die beliebig drehbare oder aufliegende Fäden verlangt. Er stellt beiderseits mit Metallpulver oder Blattgold bedeckte und innerlich entsprechend gefärbte Fäden dadurch her, daß ein sehr festes, pergamentartiges, biegsames Papier in der Bütte in der entspre-

chenden Metallfarbe gefärbt wird, damit die Schnittfläche möglichst wenig bemerkbar ist. Nach beiderseitiger Kalandrierung erfolgt die beiderseitige Bedeckung mit Firnis und Metallpulver oder Blattgold, um die Gold-, Silber- oder Kupferwirkung zu erzielen. Nach nochmaliger starker Kalandrierung und eventuell Gaufrierung und Firnisüberzug wird das Zerschneiden in beliebig breite Fäden, z. B. von 0,2 mm Breite an, vorgenommen. Die Fäden sollen sich sowohl für die Kette als für den Einschlag eignen und vorteilhafter sein als die wie die mittelalterlichen zyprischen Goldfäden durch Umwickeln von Garnen mit animalischem Goldlahn hergestellten kostspieligen Produkte (D.R.P. 102739 Kl. 55 vom 23. 8. 1898).

Bereits besprochene Verfahren von Kellner und von Türk (Kunststoffe 1914, Seite 44) benutzen zur Herstellung schmaler Bänder oder Schnüre aus Papierzeug auf der Langsiebmaschine Metallsiebe mit aufgebrachten Borden, Schnüren, Wachsfäden oder dergl., welche die Stoffbahn in eine Anzahl Bänder zerlegen. Auf diese Weise ergeben sich aber leicht Unregelmäßigkeiten und Brüche, und die Herstellung solcher profilierter Bänder und Schnürchen ist erschwert. R. Kron jr. in Golzern i. S. hat zur Vermeidung dieser Uebelstände ein Metallsieb in Vorschlag gebracht, welches mit trennend wirkenden eingewebten Metallbändern oder Metallstreifen versehen ist, die zwischen sich schmale Räume zur Bildung von Kanälen lassen (D.R.P. 142678 Kl. 55d vom 5. 10.

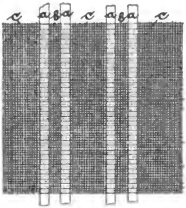


Fig. 24.

1901, auch brit. P. 13112/1902). In diesen Kanälen bilden sich die Papier- u. dgl. bänder oder schnürchen. Figur 24 zeigt im Grundriß ein Stück Metallsieb oder -tuch, in das die Metallbänder oder -streifen eingewebt sind. In Figur 25 (Querschnitt) liegt das Metallgewebe, welches zwischen den in die Ketten- und Schuß-



Fig. 25.

fäden eingewebten Metallstreifen a a liegt, mit dem übrigen Metallgewebe in einer Ebene, die Kanäle b b haben eine nur geringe Tiefe und die sich bildenden Schnürchen oder Bänder erhalten Rechteckform von geringer Höhe. Und in Figur 26 sind die zwischen

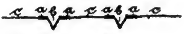


Fig. 26.

den Metallstreifen a a liegenden Teile des Metallsiebes nach unten versenkt, so daß beinahe dreieckförmige Kanäle b b entstehen, die auch abgerundet sein können und dann halbrunde Bänder liefern. Dadurch, daß sich die Stoffasern nur an den offenen Stellen des Metallsiebes festsetzen und die Streifen a a als Seitenbegrenzung für die Bänder oder Schnürchen dienen, wird Ausfasern, Verlaufen oder Verquetschen verhindert. Kron hat das eben beschriebene Sieb später dahin abgeändert, daß er die in das Metallsieb eingewebten, paarweise je einen Stoffabsetzbehälter bildenden Metallstreifen weiter auseinander stellte und in die dazwischen liegende Fläche Schneiddrähte einwebte, die in einem der Breite der zu bildenden Stoffstreifen oder Stoffschnüre entsprechenden Abstand voneinander sich befinden, so daß eine Reihe lose zusammenhängender, leicht voneinander trennbarer Bänder entsteht. Figur 27 zeigt ein derartiges Metallsieb im Querschnitt, a a sind

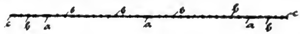


Fig. 27.

die weit auseinander stehenden Metallbänder oder -streifen, b b die Schneid- oder Trenndrähte. Die zwischen ihnen liegenden Teile des Siebes können natürlich auch mit beliebigem Querschnitt hergestellt werden (D.R.P. 149444 Kl. 55d vom 7. 12. 1901).

Einen Fadenführer für Spinnmaschinen zum Verspinnen von Florbändchen aus kurzen Fasern hat A. Leinveber in Hilbersdorf b. Chemnitz angegeben (D.R.P. 140012 Kl. 76c vom 26. 11. 1901). Er besteht entweder aus schraubenförmig gewundenen Drähten, wie Figur 28 zeigt, deren lichter Raum einen Trichter

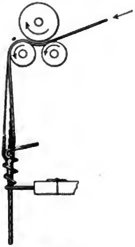


Fig. 28.

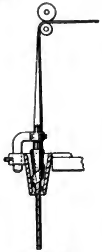


Fig. 29.

darstellt, in welchem der Draht sich bilden kann, oder ein in den Trichter eingefügter kegelförmiger Dorn (Figur 29) dient zur Rundung des Bändchens und zur Begrenzung der Drahtbildung.

Leinveber hat ferner auch eine neue Art der Herstellung der Papierstoffbändchen in seinem D.R.P. 140011 Kl. 76c vom 11. 10. 1901 angegeben. Bei den älteren Verfahren zur Herstellung von Fäden aus Zellstoff, Papierstoff, Holzschliff u. dergl. wird, wenn die Streifenbildung auf der Papiermaschine erfolgt, weder die ganze Breite noch die Geschwindigkeit der Maschine ausgenutzt und, sofern das Papierband zum Ausgangspunkt des verwebbaren Fadens gewählt wird, der bandartige Charakter im Faden nicht vermieden, ein voller, runder Faden wird nicht erzielt. Leinveber vereinigt nun die in Flüssigkeiten aufgeschwemmten kurzen Fasern durch Papiermaschinen zu einem festen Flor, der dann Teilapparaten zugebracht wird, die die Teilung der ganzen Papierbahn in einzelne Streifen bewirken. Diese Streifen werden dann zwecks

inniger Vereinigung der Fasern angefeuchtet und genitschelt. Um beim Abführen und Weiterbehandeln von nebeneinander liegenden, aus z. B. Papier bestehenden Streifen eine gute Uebersicht über die einzelnen Streifen zu haben und zu behalten und ein Zerreissen der Streifen oder einen fehlerhaften Streifen leichter herauszufinden, hat Leinveber nach seinem D. R. P. 140666 Kl. 76b vom 20. 2. 1902 (österr. P. 20611, franz. P. 320529, brit. P. 10530/02) zwischen den einzelnen Streifen einen Zwischenraum angeordnet und die Streifen über Tische geführt. Das zu verarbeitende Papier z. B. läuft (s. Fig. 30 u. 31) von der Rolle 1

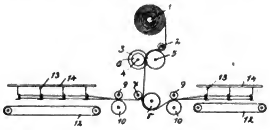


Fig. 30.

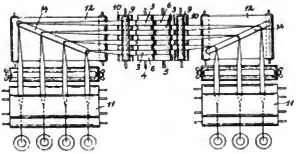


Fig. 31.

über die Führungswalze 2 in die Teilvorrichtung, die aus Schneidscheiben 3 und Zwischenlagscheiben 6 auf Wellen 4 und 5 besteht (vergl. oben D. R. P. 146023). Die geschnittenen, unmittelbar nebeneinander liegenden Streifen werden nun nach links unter der Walze 7 und nach rechts unter der Walze 8 hinweg durch Führungswalzen 9, 10 abgeführt, wodurch schon zwischen je zwei nach derselben Seite abgeführten Streifen ein Zwischenraum von der Breite eines Streifens entsteht. Um diesen Zwischenraum noch zu vergrößern, werden die Streifen dann über Tische 12 geleitet und von da durch Führungshaken 13, die an einer Stange 14 sitzen, zu den eigentlichen Nitschelwalzen 11. Die Streifen können auch nach beiden Seiten des Tisches 12 abgeführt werden. Die franz. Patentschrift 320529 und die britische Patentschrift 10530/02 beschreiben noch verschiedene Einrichtungen zum Befeuchten der Streifen und einen Spinntopf mit durchbrochener Wand und im Boden angeordnetem Hohlkegel mit gleichfalls durchbrochener Wand, der dazu dient, durch Einleiten von warmer Luft oder Dampf dem zu verarbeitenden Material den richtigen Feuchtigkeitsgrad zu geben.

Wie wichtig für die spätere Behandlung von Papierstreifen und auch von Florbändern ihr richtiger Feuchtigkeitsgehalt ist, ist bereits an mehreren Stellen der besprochenen Verfahren und Einrichtungen hervorgehoben worden. Die Patentspinnerei Akt.-Ges. in Altdamm regelt den Feuchtigkeitsgehalt von Florbändern je nach Erfordernis dadurch, daß die Florbänder über eine mit einem Stoff überzogene Stange gezogen werden, die in einem Flüssigkeitsbehälter heb- und senkbar angeordnet ist. Dadurch, daß die Florbänder nach dem Verlassen der Stange auf eine größere oder kleinere Strecke mit ihrer Behandlungsflüssigkeit in Berührung bleiben, nehmen sie mehr oder weniger Feuchtigkeit auf (D. R. P. 153113 Kl. 76b vom 18. 4. 1902, 1 Zeichnung).

Nach dem bisher Behandelten lassen sich für die Herstellung von Fäden zwei Gruppen unterscheiden, die, welche von Bändchen aus kurzen Faserstoffen, und die, welche von schmalen Streifen aus fertigem Papier ausgehen. Bei den besprochenen Verfahren, die von Faserstoffbändchen ausgehen, geschah die Bildung eines runden, fadenförmigen Gebildes durch Würgeln oder Nitscheln, nicht durch direktes Verspinnen. Dieses direkte Verspinnen bezwecken einige Verfahren, auf die im folgenden einzugehen ist. Zum Verständnis der zu behandelnden Verfahren müssen einige Einzelheiten der Spinnerei und Zwirnerei näher geschildert werden. Man hat den Feinspinnmaschinen Vorgarn dadurch vorgelegt, daß man es in Form von Kreuzspulen ohne Spulenkörper in ruhende Behälter einlegte und die Fäden einem besonderen Lieferungszylinder oder einem Streckwerke durch eine Trommel zuführte, wobei die neben letzterer liegenden, unumgänglich notwendigen Lieferungszylinder und Streckwerke die Lieferungsgeschwindigkeit bedingen. Es sind ferner an Spul- und Zwirnmaschinen Einrichtungen zur Regelung der Fadenspannung dicht vor den Spulen bekannt; bei diesen Einrichtungen gehen die Fäden vor dem Auflaufen über mehrere, am besten 3 parallel zueinander gelagerte Fadenleitungsschienen hinweg, von denen die mittelste sich verstellen läßt, während die erste und dritte Schiene festliegt. Eine Fadenbremsung erfolgt durch einen Rechen, durch zickzackförmige Führung der Fäden, so daß alle Fäden gleichmäßig gebremst werden. Ferner sind Spulmaschinen bekannt, bei denen zur Aenderung der Geschwindigkeit ihrer umlaufenden Wellen verstellbare Riemen- oder Schnurscheiben angeordnet sind. Die genannten Einrichtungen sind hauptsächlich für trockene Garne bezw. Vorgarne bestimmt. Sollen aber den mit Streckwerken, Bremswalzen, Aufsteckrahmen, Kannen u. dgl. versehenen Spinn- und Zwirnmaschinen abzuspinnende feuchte Bändchen aus kurzen Faserstoffen zugeführt werden, so lassen sich die erwähnten Liefervorrichtungen nicht verwenden. Rudolf Kron in Golzern i. S. hat eine Liefervorrichtung für Maschinen zum Verspinnen feuchter Bändchen aus kurzen Faserstoffen angegeben, für die er folgende Vorteile geltend macht: 1. Sie gestattet ein loses Abziehen der Bändchen von Sammelrollen, Kreuzspulen u. dgl. gänzlich ohne mechanische Abrollbremsung; 2. die Bändchen können durch Reibungslieferungswalzen, welche während des Ganges sich regeln lassen, ganz ohne Verzug zugeführt werden; 3. die Bändchen laufen vor der Lieferwalze durch verstellbare Fadenplatten mit schwacher Bremsung auf, während 4. die Bändchen hinter der Lieferwalze durch mit Bremsstiften versehene Fadenlatten mit stärkerer Bremsung ablaufen. Streckwerke kommen nicht zur Anwendung, sondern die einzig und allein von der Speisewalze zugeführten Bändchen gelangen unmittelbar nach dem spinnenden Organ, so daß die genannte Walze die Lieferung besorgt. Die feuchten Bändchen werden nicht erst kurz vor der Spule, sondern vor und hinter der Lieferwalze durch getrennt angeordnete und voneinander unabhängige Fadenlatten gebremst, welche zu beiden Seiten, also vor und hinter der Lieferwalze verstellt werden können, um die während des Betriebes etwa abgerissenen Bändchen so zu bremsen, daß sie stillstehen. Endlich findet bei der Einrichtung nach der Erfindung die Bremsung eines jeden einzelnen Bändchens durch besonders angeordnete Bremsstifte statt. Eine beispielsweise Ausführung der Liefervorrichtung ist in Fig. 31 im Quer-

schnitt und in Figur 32 in Ansicht dargestellt. Von den in Form von Sammelrollen, Kreuzspulen u. dgl. auf dem Tisch a befindlichen Bänderrollen b werden die Bändchen c lose, d. h. ganz ohne Bremsung abgezogen und über die Lieferwalze d geführt. Die von dieser durch Reibung mitgenommenen Bändchen c gelangen nach der Spindel e, auf der das gesponnene Garn in der üblichen Weise aufgewunden wird. Dadurch, daß diese Liefervorrichtung nur mit einer einzigen Lieferwalze arbeitet, werden die von den Bänderrollen kommenden losen Bändchen nicht gestreckt und ihre Mitnahme wird allein durch das Anhaften bewirkt. Die für jede Fadenstärke einstellbare Liefergeschwindigkeit der Walze d wird vom Maschinenantrieb aus abgeleitet. Der Antrieb erfolgt vorzugsweise durch eine während des Ganges verstellbare Riemen- oder Schnurscheibe g (Figur 33). Die Lieferwalze d ist von zwei Fadenlatten oder Rechen f f so umgeben, daß die Bändchen c vor und hinter der Lieferwalze durch diese Latten gebremst werden, indem sie aus ihrer geraden Richtung abgelenkt werden. Die Bremsung ist um so stärker, je größer die Ablenkung ist, weshalb beide Latten oder Rechen verstellbar angeordnet sind. Da sich die Lieferwalze d und die Rechen f f über die ganze Länge der Maschine erstrecken, ist die Bremsung aller Bändchen genau dieselbe. Zu beliebiger noch stärkerer Bremsung jedes einzelnen Bändchens sind auf der Ablaufseite die Bremsstifte h angebracht, um welche die Bändchen geführt werden. Genügt die Bremsung der beiden Rechen f f, so laufen die Bändchen nach Figur 33 A lose zwischen den Bremsstiften h hindurch; soll die Bremsung der ablaufenden Bändchen erhöht werden, so führt man die Bändchen um einen oder mehrere Bremsstifte h, wie Figur 33 B und 33 C zeigen. Bei Bändchen, die trocken gesponnen werden müssen, wird das Haftvermögen auf der Lieferwalze dadurch erhöht, daß man die Walze mit einem Gummiüberzug oder Lackanstrich versieht.

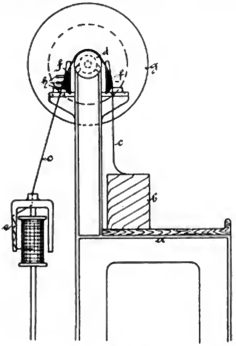


Fig. 32.

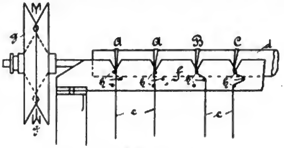


Fig. 33.

(Fortsetzung folgt.)

Tabellarische Uebersicht der Patente betreffend die Kautschuksynthese und die Herstellung der hierzu erforderlichen Ausgangsstoffe.

Ergänzung und Fortsetzung der tabellarischen Uebersicht in Nr. 18, II. Jahrg. 1912, der Kunststoffe.

Zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch-Berlin. (Schluß.)

2. Die synthetische Kautschukherstellung.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent	Verfahren
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	Schweiz. Patent Nr. 51 291	Isopren wird eventuell in Gegenwart katalytisch wirkender Azenzien erwärmt = Kautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	Schweiz. Patent Nr. 53 365 Zusatz zu Petent Nr. 52 281	β-γ-Dimethylbutadien wird eventuell in Gegenwert eines Polymerisations-, Lösungs- oder Verdünnungsmittels erhitzt = Kautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	D. R.-Patent Nr. 250 690 (12. IX. 1909), österr. Patent Nr. 53 849	Synthetisches Isopren wird mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln auf Temperaturen unter 250° C = Kautschuk.
Farbenfebriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	Oesterr. Petent Nr. 54 961, schweiz. Patent Nr. 55 851 Zusatz zu Patent Nr. 51 291	Eine Mischung von Isopren und Erythren wird eventuell in Gegenwart eines die Polymerisation befördernden Mittels erwärmt = Kautschuk.
Ferbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	Schweiz. Patent Nr. 56 497 Zusatz su Patent Nr. 51 291	Eine Mischung von β-γ-Dimethylerythren, Erythren und Isopren wird ev. in Gegenwart eines Polymerisetionsmittels erhitzt = Kautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	Oesterr. Patent Nr. 54 720, franz. Patent Nr. 434 989	Butadien, seine Homologen oder Analogen werden mit Alkali oder Erdalkalimetallen, Mischungen, Legierungen oder Amalgamen dieser behandelt = Kautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	D. R.-Patent Nr. 250 920 (8. VIII. 1911), österr. Petent Nr. 59 832, schweiz. Patent Nr. 61 837, brit. Patent Nr. 2313/1912, franz. Patent Nr. 441 655	Das Kondskowsche Produkt (Journ. f. prekt. Chem. 64 S. 109/110) aus β-γ-Dimethylerythren wird mit alkalischen Mitteln behandelt, bezw. es werden diese Mittel schon während der Polymerisation zugefügt = Keutschukersatz.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent	Verfahren
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	Schweiz. Patent Nr. 57 993 und Nr. 59 322 Zusatz zu Patent Nr. 57 993, Schweiz. Patent Nr. 59 323 Zusatz zu Patent Nr. 57 993, brit. Patent Nr. 14 556/1912, franz. Patent Nr. 17 067 Zusatz zu Patent Nr. 419 316	Die Polymerisierung des Isoprens, β-γ-Dimethylbudatiens, Erythrens wird in Gegenwart indifferenter organischer Stoffe (Stärke, Blutserum, Eiweiß, Glyzerin, Harnstoff) durchgeführt = Kautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	Schweiz. Patent Nr. 57 456 und 57 457 Zusatz zu Patent Nr. 52 281	α-αDimethylbutadien oder α-Methylbutadien werden ev. in Gegenwart eines Polymerisations-, Lösungs- oder Verdünnungsmittels erhitzt = Kautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	Schweiz. Patent Nr. 58 421	Das Kondakowsche Polymerisationsprodukt aus β-γ-Dimethylerythren wird mit einem alkalischen Mittel (Anilinwasser, Ammoniak usw.) behandelt = Kautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	Schweiz. Patent Nr. 57 994, 59 324, 59 808 und 59 809, franz. Patent Nr. 16 194 Zusatz zu Patent Nr. 434 989	Butadien oder Isopren werden event. in gas- oder dampfförmigem Zustande der Einwirkung eines Alkali- oder Erdalkalimetalles ausgesetzt = Kautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. und Elberfeld.	Schweiz. Patent Nr. 59 170	Das durch Polymerisation eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs erhältliche Produkt wird mit einer basischen Substanz behandelt = nichtklebriger Kautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	Oesterr. Patent Nr. 57 431, schweiz. Patent Nr. 59 171, franz. Patent Nr. 441 802	Butadien oder seine Homologen werden mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation fördernden Mitteln in Gegenwart von Kautschuk bezw. von Kautschuk enthaltenden Stoffen polymerisiert = Kautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	D. R.-Patent Nr. 254 371 (1. IX. 1911), schweiz. Patent Nr. 59 173, franz. Patent Nr. 447 152	Die Polymerisation des β-γ-Dimethylerythrens wird unter Zusatz des fertigen Produktes ausgeführt = dem Kautschuk nahestehende Substanz.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	Oesterr. Patent Nr. 62 129, schweiz. Patent Nr. 59 172, franz. Patent Nr. 446 598	Das Einwirkungsprodukt von basischen Agenzien auf das Kondakowsche aus β-γ-Dimethylbutadien erhaltene Polymerisationsprodukt wird mit den für die Vulkanisierung des Kautschuks dienenden Mitteln behandelt = dem vulkanisierten Kautschuk nahestehendes Produkt.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	D. R.-Patent Nr. 254 548 (13. XII. 1910)	Butadien, seine Homologen und Analogen werden in der Kälte oder in der Wärme mit Substanzen wie Stärke, Eiweiß, Harnstoff oder Glyzerin behandelt = Kautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. und in Elberfeld.	D. R.-Patent Nr. 254 672 (26. 1. 1912) Zusatz zu Patent Nr. 250 690, schweiz. Patent Nr. 62 071 Zusatz zu Patent Nr. 51 291	Die Erwärmung des Isoprens findet in Gegenwart viskoser Flüssigkeiten (Eieralbumin, Stärke, Gelatine) statt = Kautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Cöln a. Rh. und in Elberfeld.	D. R.-Patent Nr. 254 868 (15. III. 1912)	Das von Kondakow beschriebene (Journ. f. prakt. Chem. 64, S. 109/110) Produkt aus β-γ-Dimethylerythren wird auf höhere Temperaturen (150—200° C) erhitzt = Kautschukersatz.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Cöln a. Rh. und in Elberfeld.	D. R.-Patent Nr. 255 129 (13. III. 1912)	Butadien, seine Homologen und Analogen (mit Ausnahme des Isoprens) oder Gemische von Kohlenwasserstoffen der Butadienreihe werden in viskosen Flüssigkeiten (Blutserum, Eiweiß) emulgiert und in diesen Emulsionen die Polymerisation durchgeführt = Butadienkautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Cöln a. Rh. und in Elberfeld.	D. R.-Patent Nr. 255 679 (1. IV. 1910), Zusatz zu Patent Nr. 250 690	Mischungen aus Erythren, seinen Homologen und Analogen werden mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln polymerisiert = Kautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	Brit. Patent Nr. 29 213/1911	Der aus Butadien, seinen Homologen und Analogen erhaltene synthetische Kautschuk wird mit alkalischen Stoffen behandelt = Kautschuk (konservierter).
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	Brit. Patent Nr. 13 591/1912, franz. Patent Nr. 452 006	Das Kondakowsche Produkt aus β-γ-Dimethylerythren wird erhitzt = Kautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	D. R.-Patent Nr. 256 413 (1. XI. 1911) Zusatz zu Patent Nr. 250 920, franz. Patent Nr. 441 655	Während der Polymerisation des β-γ-Dimethylerythrens werden alkalische Stoffe bei nicht mehr als 40° C einwirkengelassen = Kautschukersatz.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	D. R.-Patent Nr. 257 813 (24. III. 1911)	Das Polymerisationsprodukt des Isoprens wird mit Ammoniak oder aliphatischen Aminen behandelt = nichtklebriger Kautschuk.
Karl Harries in Kiel, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	Amerik. Patent Nr. 1 058 056	Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe werden der Einwirkung von Alkali bildendem Metall ausgesetzt = Kautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	D. R.-Patent Nr. 258 151 (7. IV. 1910)	Die kautschukähnlichen Massen nach Pat. Nr. 235423, 250335, 235686 und franz (Zusatz)-Patent 419316 werden nach den für die Vulkanisierung des natürlichen Kautschuks verwendbaren Verfahren vulkanisiert = dem vulkanisierten Kautschuk nahestehendes Produkt.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	Brit. Patent Nr. 27 361/1911	Butadien wird in Gegenwart von synthetischen oder natürlichen Kautschuk polymerisiert = Kautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	D. R.-Patent Nr. 259 722 (26 V. 1912) Zusatz zu Patent Nr. 250 920, franz. Patent Nr. 16 938 Zusatz zu Patent Nr. 441 655	Das Kondakowsche Produkt (Journ. f. prakt. Chem. 64, S. 109/110) wird mit gerbstoffartigen Produkten behandelt = Kautschukersatz.
Karl Harries in Kiel und Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	Amerik. Patent Nr. 1 073 116	Isopren wird der Einwirkung eines Alkali bildenden Metalls unterworfen = Kautschuk.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent	Verfahren
Carl Coutelle, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	Amerik. Patent Nr. 1 073 845	Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe werden der Einwirkung von äußerlich oxydiertem Alkali ausgesetzt = Kautschukähnliche Substanz.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	D. R.-Patent Nr. 264 820 (24. III. 1911)	Die durch Polymerisation des Butadiens, seiner Homologen und Analogen erhaltenen Produkte werden mit alkalisch reagierenden Mitteln behandelt = nichtklebriger Kautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	D. R.-Patent Nr. 264 959 (21. VII. 1912)	Butadien, seine Homologen und Analogen werden dem Einfluß kolloidaler Metalle (Silber, Platin) ausgesetzt = Kautschuk.
Fritz Hofmann, Carl Coutelle, Konrad Delbrück und Kurt Meisenburg, sowie Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	Amerik. Patent Nr. 1 062 828, 1 062 912, 1 062 914 und 1 062 915	Ein Gemisch von Erythrenkohlenwasserstoffen event. mit Isopren wird polymerisiert = Kautschuk.
Fritz Hofmann und Konrad Delbrück, sowie Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	Amerik. Patent Nr. 1 068 770	Man polymerisiert β-γ-Dimethylerythren in Gegenwart eines seiner Autopolymerisationsprodukte = Kautschuk.
Fritz Hofmann und Carl Delbrück, sowie Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	Amerik. Patent Nr. 1 069 951, 1 070 258 und 1 070 259	Erythren oder Isopren wird polymerisiert bis sich ein in Alkohol bezw. Azeton unlösliches Produkt bildet = Kautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	D. R.-Patent Nr. 266 153 (26. V. 1912) Zusatz zu Patent Nr. 264 820	Die durch Polymerisation von Butadien, seinen Homologen und Analogen erhältlichen kautschukartigen Stoffe werden mit gerbstoffartigen Produkten (Tamin) behandelt = nichtklebrigwerdende kautschukartige Stoffe.
Fritz Hofmann, Carl Coutelle, Kurt Meisenburg und Konrad Delbrück, sowie Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	Amerik. Patent Nr. 1 074 432	Ein polymethylierter Erythrenwasserstoff wird polymerisiert, bis ein in Alkohol unlösliches Produkt entsteht = Kautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	D. R.-Patent Nr. 268 947 (21. II. 1913) Zusatz zu Patent Nr. 266 618	Das Kondakowsche Produkt aus Butadien β-γ-Dimethyl (Journ. f. prakt. Chem. 64, S. 109/110), wird statt in Gegenwart von Piperidin oder seinen Homologen in Gegenwart anderer aliphatischer Basen oder deren Derivaten oder schwer flüchtigen Derivaten niedrigsiedender Basen vulkanisiert = Hartgummiähnliches Produkt.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.	Schweiz. Patent Nr. 52 117	Isopren wird eventuell in Gegenwart eines Verdünnungsmittels oder einer alkalisch wirkenden Substanz erwärmt = Kautschukartige Substanz.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik.	D. R.-Patent Nr. 251 370 (3. III. 1911), österr. Patent Nr. 53 852, brit. Patent Nr. 10 914/1911, schweiz. Patent Nr. 56 606, amerik. Patent Nr. 1 062 973	Die Polymerisation von Isopren oder seiner Homologen wird unter Zusatz geringer Mengen (0,2%) Schwefel bewirkt = Kautschukähnliche Produkte.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik.	Brit. Patent Nr. 22 454/1911	Isopren u. dgl. wird in Gegenwart von oxydiertem Kautschuk oder Isoprenozonid oder dgl., oder Terpenozonid oder dgl. polymerisiert = Kautschuk.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik.	Schweiz. Patent Nr. 58 143 Zusatz zu Patent Nr. 56 606	Isopren wird unter Zusatz sehr geringer Mengen von sauren Substanzen polymerisiert = Kautschuk.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik.	D. R.-Patent Nr. 255 786 (27. I. 1912), brit. Patent Nr. 5667/1912, franz. Patent Nr. 446 600	Butadien, seine Homologen, Analogen oder Gemischen solcher Körper werden mit metallorganischen Verbindungen, insbes. den Alkylverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle oder des Magnesiums behandelt = Kautschukähnliches Produkt.
Arthur Heinemann in London.	Brit. Patent Nr. 18 506/1912	Vor oder nach seiner Polymerisierung wird dem Isopren soviel Aethylazetat zugesetzt, als hinreicht, um die kautschukähnlichen Substanzen zu lösen, den Kautschuk selbst aber zu fällen = Kautschuk.
Badische Anilin- u Soda-Fabrik.	D. R.-Patent Nr. 265 325 (3. VIII. 1912)	Die aus Butadien und seinen Homologen durch Polymerisation erhältlichen kautschukartigen Stoffe werden mit organischen Peroxyden oder Ozoniden behandelt = Kautschukartige Stoffe.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik.	Franz. Patent Nr. 459 005 u. Zusatzpatent Nr. 17 788	Butadien oder seine Homologen werden in Gegenwart von Kohlendioxyd in der Hitze oder Kälte eventuell in Anwesenheit fester, nichtmetallischer Körper mit Metallen wie Natrium ev. im Gemisch mit anderen Metallen behandelt = Kautschuk.
Arthur Algernon Wellesby Grist.	Brit. Patent Nr. 28 613/1909	Frischer Kautschuk wird mit einem vegetabilischen oder animalischen Oel auf 40—50° C erhitzt, mit Wasser gemischt und stehen gelassen — Kautschukferment.
Rubber Substitute (1910) Limited in London.	Schweiz. Patent Nr. 56 366	Zellulose wird in einer Fettsäure eingeweicht, die eingeweichte Zellulose einem Oel zugesetzt, dann wird in dieses Gemisch Schwefelchlorid eingetragen, so daß die Zellulose in Lösung geht und alsdann werden die gebildeten Säuren neutralisiert = Kautschukersatz.
Arthur Heinemann in London.	Schweiz. Patent Nr. 57 307	Isopren wird mit Sauerstoff behandelt, dann das erhaltene viskose Produkt erhitzt bis eine kautschukähnliche Substanz entsteht.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent	Verfahren
Arthur Heinemann in London	Schweiz. Patent Nr. 60 788, amerik. Patent Nr. 1 035 788	Man führt in den synthetischen Kautschuk eine Eiweißsubstanz ein = Kautschuk.
Arthur Heinemann in London.	Schweiz. Patent Nr. 61 928	Dem Isopren werden vor der Polymerisierung (2%) Eiweißstoffe (Keratin, Pepton) zugesetzt = Kautschuk.
Dr. Otto Röhm in Darmstadt.	Schweiz. Patent Nr. 61 931	Der durch Polymerisieren gewonnene feste Akrylsäureester wird in üblicher Weise vulkanisiert = Kautschukersatz.
William Marschall Callender in Beauregard (Engl.).	Oesterr. Patent Nr. 58 573, brit. Patent Nr. 6486/1910	Gummifermente werden aus dem Milchsaft von Gummipflanzen durch Einwirkung eines proteolytischen Fermentes gewonnen.
Dr. Iwan Ostromislensky und Direktion der Gesellschaft für Fabrikation und Vertrieb von Gummiwaren „Bogatyr" in Moskau.	Oesterr. Patent Nr. 58 788, franz. Patent Nr. 442 982	Isopren, seine Homologen und Analogen werden in Lösung oder in freiem Zustande der Wirkung ultravioletter oder Kathoden- oder Röntgenstrahlen oder stillen elektrischen Entladungen mit oder ohne Zusatz von Kontaktstoffen ausgesetzt, worauf der unverändert gebliebene Kohlenwasserstoff, falls solcher vorhanden, in üblicher Weise von den gebildeten Kautschuk entfernt wird = Kautschuk.
Christian Eduard Anquetil.	Franz. Patent Nr. 444 031	Ein Gemisch von Isopren und Penten wird zu Kautschuk polymerisiert.
Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich.	D. R.-Patent Nr. 248 178 (21. XI. 1911), österr. Patent Nr. 60 259, franz. Patent Nr. 445 951	Eine bis 25° C. abgenommene Fraktion des Benzolvorlaufes oder eines ähnlichen, nach bekannten Methoden aus den Kokereigasen erhaltenen Produkts wird nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit Natrium allein oder in Gegenwart von Ammoniak in einer solchen Menge behandelt, die die zur Ueberführung der Azetylenkohlenwasserstoffe in ihre Natriumverbindungen erforderliche Menge Alkalimetall übersteigt = Kautschuk.
Dr. Iwan Ostromislensky und Gesellschaft für Fabrikation und Vertrieb von Gummiwaren „Bogatyr" in Moskau.	D. R.-Patent Nr. 264 123 (10. I. 1912), österr. Patent Nr. 58 500, franz. Patent Nr. 442 981	Die Polymerisationsprodukte des Chlorvinyls oder Bromvinyls bezw. deren Analoge oder die Polymerisationsprodukte der Mischungen dieser Stoffe werden der Einwirkung von Metallen, Wasser, alkoholischem Kali oder aromatischen Aminen ausgesetzt oder einfach einer hohen Temperatur in Lösung oder in irgend einer Flüssigkeit ausgesetzt = kautschukähnliche Substanzen.
William Henry Perkin in Manchester, Francis Edward Matthews und Edward Halford Strange in London.	Brit. Patent Nr. 6903/1912	Dichlorderivate der Paraffinkohlenwasserstoffe (Aethylenreihe) werden entchlort und polymerisiert = Kautschuk
Matthews und Strange in London und Wheeler Bliss in Stockwell.	Brit. Patent Nr. 12 773/1912, franz. Patent Nr. 458 216	Die Rohprodukte von verbundenen doppeltgebundenen Kohlenwasserstoffen, enthaltend 6 oder weniger als 6 Kohlenstoffatome werden mit natürlichem Kautschuk, Gummi Harz u. dgl von dem Kautschuk ähnlicher Wirkung gemischt und dann polymerisiert = Kautschuk.
Georg Reynaud in Paris.	Franz. Patent Nr. 448 663, amerik. Patent Nr. 1 032 428	Man läßt nichtvulkanisierten Kautschuk Terpentinöl absorbieren und behandelt es alsdenn mit verdünnter und dann mit stärkerer Schwefelsäure = Kautschuk.
The Diamond Rubber Company, David Spence und Alexander Pattison Clark in Akron (Ohio).	Franz. Patent Nr. 448 520, brit. Patent Nr. 21 173/1912	Alkohole, die bei Verlust eines oder mehrerer Moleküle Wasser Kohlenwasserstoffe vom Typ $>C=\underset{\mid}{C}-\underset{\mid}{C}=C<$ in denen die freien Bindungen mit Wasserstoff oder einem Radikal oder beiden abgesättigt sind, geben, werden in Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser entziehenden polymerisierenden oder lösenden Mitteln erhitzt = Kautschuk.
Henry Dreyfus.	Franz. Patent Nr. 16 841 Zusatz zu Patent Nr. 448 711	Kautschukzwischenprodukte nach dem französ. Patent Nr. 448711 werden mit Kohlensäure in Gegenwart von Stickstoff enthaltenden Stoffen (Eiweiß, Cyanamid, Guanidin u. s. w.) polymerisiert = Kautschuk.
Frank Elisha Barrows.	Franz. Patent Nr. 449 811	Isopren, Erythren u. s. w. werden mit porösen Körpern oder Fasern gemischt und polymerisiert = Kautschuk enthaltende Stoffe.
Dr. Iwan Ostromislensky und Gesellschaft für Fabrikation und Vertrieb von Gummiwaren „Bogatyr" in Moskau.	Oesterr. Patent Nr. 58 240, brit. Patent Nr. 6299/1912, 6300/1912 und 7457/1912, franz. Patent Nr. 44 990	Die Halogenverbindungen von Kohlenwasserstoffen der Divinylreihe werden in Lösung oder in freiem Zustande mit Metallen oder Metallgemischen bezw. Amalgamen in Gegenwart oder Abwesenheit von Kontaktstoffen bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur und eventuell unter der Einwirkung von Sonnenlicht, ultravioletter Strahlen oder stillen elektrischen Entladungen behandelt = Kautschuk.
Christian Eduard Anquetil.	Franz. Patent Nr. 456 586	Man polymerisiert den Saft der Apocineen, Artocarpeen, Euphorbiaceen, Sapoteen, Lobeliaceen, Asclepiadeen u. s. w. = Kautschuk.
Francis Edward Mathews.	Franz. Patent Nr. 459 134	Man mischt Styrolen mit künstlichem oder natürlichen Kautschuk oder beiden, polymerisiert das Styrolen und vulkanisiert event. das Ganze = Kautschuk.
Kurt Karl Friedr. Leo Groß.	Franz. Patent Nr. 459 987	In einem geschlossenen Gefäß wird Isopren im Gemisch mit Trioxymethylen erhitzt = Kautschuk.

Referate.

D. Spence und J. Young: Beiträge zur Chemie des Kautschuks. (Kolloid. Zeitschr. 13, S. 265—271, 1913.) Die Verfasser setzten ihre Studien fort und zwar befaßt sich die vorliegende Arbeit mit der Untersuchung des Einflusses niederer Temperaturen auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit. Sie wurde mit zwei Mischungen ausgeführt, von denen die eine (a) 90 Teile azetonextrahierten Plantagenkautschuk und 10 Teile reinen Schwefel enthielt, während die zweite Mischung (b) im wesentlichen die gleiche war und nur den Unterschied zeigte, daß ein Prozent azetonlösliche Beimengungen in ihr enthalten waren. Kleine Proben dieser Mischungen wurden dann in Glasröhren in sechs Thermostaten von 50, 55, 60, 70 und 75° eingeführt und später in gewissen Zeitabständen zur Analyse aus den verschiedenen Bädern entfernt. Zur Analyse wurde 48 Stunden mit Azeton extrahiert und im extrahierten Material der gebundene Schwefel bestimmt. Mischung a vulkanisierte so langsam, daß nach 90-tägigem Aufheben im Thermostaten von 75° C nur 0,32 Prozent gebundener Schwefel vorhanden waren, während Mischung b unter gleichen Verhältnissen 9,36 Prozent gebundenen Schwefel enthielt. Bei den Untersuchungen an Mischung b ergab sich, daß der Temperaturerhöhung eine vollständig regelmäßige und bestimmte Beschleunigung in der Vulkanisationsgeschwindigkeit entspricht und beim Berechnen des Temperaturkoeffizienten oder der Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit für 10° Temperaturerhöhung aus den erhaltenen Resultaten zeigte es sich, daß die erhaltenen Werte gut innerhalb der von dem van't Hoffschen Gesetze für chemische Reaktionen gezogenen Grenzen liegen. Es findet demnach eine Vulkanisation von Kautschuk mit Schwefel bei allen Temperaturen statt. Außerdem wurden noch gleiche Versuche mit Balata unternommen, wie sie bereits früher von Spence mit Kautschuk und Guttapercha vorgenommen worden waren. Die Balata wurde mit 37 Prozent Schwefel gemischt und der Vulkanisationsverlauf durch Analyse verfolgt. Auch hier ergab es sich, daß die Vulkanisationsgrenze der Balata wie bei Kautschuk und Guttapercha mit etwa 32 Prozent Schwefel erreicht ist. Aus dieser und den früheren Arbeiten kommen die Verfasser demnach zu folgenden Schlüssen:

1. Die Vulkanisation von Kautschuk, Guttapercha, Balata und anderen verwandten Kohlenwasserstoffen, soweit der nicht extrahierbare Schwefel in Betracht kommt, stellt im wesentlichen eine katalytisch-chemische Reaktion dar, die den für eine solche gültigen Gesetzen folgt. 2. Eine Vulkanisation findet bei allen Temperaturen statt und schreitet langsam oder schnell fort, je nach den Bedingungen. Der Temperaturkoefizient liegt sehr gut innerhalb der für eine solche chemische Reaktion erforderlichen Grenzen. 3. Kautschuk, Guttapercha und Balata verhalten sich in bezug auf die Vulkanisation mit Schwefel gleich. Die Reaktion schreitet vollständig regelmäßig fort und erreicht den Endpunkt, wenn sich 32 Prozent Schwefel mit dem Kohlenwasserstoff verbunden haben. Eine Verbindung der Formel $(C_{10} H_{16} S_2)_n$ bildet in jedem Falle das Endprodukt der Vulkanisation mit Schwefel. K.

H. Skellon: Wanderung von Schwefel und ihre Beziehungen zur Vulkanisationstheorie. India Rubbler Journ. 46, S. 251—252, 1913.)

Um die Wanderung von Schwefel in Kautschuk zu studieren, fertigte der Verfasser Mischungen von Kautschuk und Schwefel an, zog diese zu dünnen Platten aus, legte Platten gleicher Abmessungen aufeinander und unterwarf das Ganze der Vulkanisation. War der Schwefelgehalt beider Platten gleich, so trat keine Wanderung des Schwefels ein, war aber der Schwefelgehalt der einen Platte verschieden von dem der anderen, so trat eine Wanderung des Schwefels von der Platte mit höherem Schwefelgehalt nach derjenigen mit niederem Schwefelgehalt ein und es resultierte ein Gleichgewichtszustand. Diese Erscheinung konnte immer beobachtet werden, gleichviel ob die schwefelhaltigere Platte oben oder unten lag. Die Ergebnisse seiner Versuche faßt der Verfasser folgendermaßen zusammen: Eine Wanderung des Schwefels findet mit gleicher Leichtigkeit in aufsteigender wie in absteigender Richtung statt. Der Gleichgewichtszustand ist in den beiden Lagen verschiedenen Schwefelgehalts sehr bald während der Vulkanisation erreicht und dann ist die Konzentration des freien Schwefels in den beiden Kautschuklagen dieselbe. Daraus ist zu schließen, daß die Vulkanisation höchstwahrscheinlich folgendermaßen verläuft: Zuerst schmilzt der Schwefel, sodann tritt eine Lösung des Schwefels in Kautschuk ein und darauf verbindet sich der Schwefel langsam mit dem Kautschuk. Kl.

B. J. Eaton: Die Viskosität von Kautschuklösungen. (India Rubber Journ. 46, S. 315—317, 1913.)

Der Verfasser teilt Viskositätsmessungen von 49 Kautschuklösungen mit und berechnet die Viskosität nach Schidrowitz und Fol. Seiner Ansicht nach gibt das Berechnungsverfahren nach Fol zuverlässigere und den Tatsachen mehr entsprechende Werte. Kl.

P. Stevens: Fraktionierte Trennung von Kautschuk durch Lösung in Benzin und die Viskosität der Fraktionen in Benzinlösung. (India Rubber Journ. 46, S. 345—346, 1913.)

P. L. Wormeley: Bemerkungen über die Prüfung der Dehnbarkeit von Kautschuk. (India Rubber World 48, S. 412—414, 1913.)

W. Vaubel und E. Weinerth: Weitere vergleichende Untersuchungen von Rohkautschuk und Kautschuk vermittels der Bromierungsmethoden. (Gummizeitg. 28, S. 92—93, 1913.)

Die Verfasser wenden sich zunächst gegen die Einwände, die von F. Kirchhof und W. Schmitz gegen die Methode von Vaubel (Gummizeitg. 26, S. 1879) erhoben worden waren. Sodann werden vergleichende Untersuchungen von Rohkautschuk und vulkanisierten Produkten nach der Methode von Vaubel und Budde-Axelrod mitgeteilt. Kl.

G. Noyer: Die harzreichen Kautschuke „Djelutong" und die Isolierung ihrer Harze. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 10, S. 7513 n. f., 1913.)

A. Matthis: Spezialuntersuchungen an Kautschuken für die Kabelfabrikation. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 10, S. 7518—7519, 1913.) Kl.

G. Hübener: Beitrag zur Bestimmung des Kautschuks durch Bromierung. (Gummizeitg. 28, S. 320—322, 1913.)

Einwände gegen die von W. Vaubel und E. Weinerth (Gummizeitg. 28, S. 92—93, 1913) angegebene direkte Bestimmung des Kautschuks in Vulkanisaten. Kl.

Utz: Bleivergiftung durch ein Gummituch. (Gummizeitg. 28 S. 322—323, 1913.)

Den Anstoß zu der Veröffentlichung gab eine Mitteilung von Frank (Münchener medizinische Wochenschrift 1913, S. 1150), wonach eine Gummiunterlage bei einem Säugling Bleivergiftung hervorgerufen habe. Verfasser untersuchte gummierte Stoffe wie sie zu Verbandszwecken Verwendung finden und konnte nur äußerst geringe Mengen Blei feststellen, die eine Schädigung der Gesundheit kaum verursachen können. Der geringe Bleigehalt dürfte von der Verwendung nicht ganz bleifreien Zinkoxyds herrühren. Neun Proben gummierte Unterlagenstoffe waren praktisch frei von Blei. Die Industrie muß bestrebt sein, die Verwendung bleihaltiger Füllmittel bei der Herstellung gummierter Stoffe zu vermeiden. Es muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß eventuell Regenerate einen mehr oder minder großen Bleigehalt aufweisen können.

H. Skellon: Die Rolle des Polypren bei der Vulkanisation. (The India Rubber Journal 46, S. 723—724, 1913.)

Unter Polypren versteht der Verfasser das Produkt, das durch die Wirkung von Schwefel auf den Kautschukkohlenwasserstoff als $C_{10} H_{16} S_2$ gebildet wird. Man nimmt jetzt allgemein an, daß bei einer Temperatur von etwa 140° ein Gleichgewichtszustand eintritt, wenn entweder aller Kautschuk oder aller Schwefel aufgebraucht ist, je nachdem, welcher der beiden Stoffe im Ueberschuß vorhanden ist. Die Reaktion läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$(C_{10} H_{16})\,n + n\,S_2 \rightleftarrows n\,C_{10} H_{16} S_2$$

und es reagieren also etwa 32 Prozent Schwefel mit 68 Prozent Kautschukkohlenwasserstoff. Aus der Gleichung folgt, daß sich die beiden Stoffe Kautschuk und Schwefel auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht im Gleichgewicht befinden, sondern daß auch unter solchen Verhältnissen eine langsame Vereinigung stattfindet, bis eine weitere Bildung von Polyprensulfid ausgeschlossen ist. Ferner wäre zu schließen, daß bei konstant gehaltener Temperatur auch die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd konstant bleibt, so lange die Reaktion nur nach der rechten Seite der Gleichung fortschreitet, da im Verlauf der Reaktion Kautschuk und Schwefel in solchen Mengen entfernt werden, daß das Mengenverhältnis keine Aenderung erfährt. In Wirklichkeit vermindert sich aber die Reaktionsgeschwindigkeit rasch mit fortschreitender Reaktion. Dies könnte seine Ursache darin haben, daß während der Reaktion eine Auflösung des Schwefels im Polyprensulfid stattfindet und so eine Verminderung der Schwefelkonzentration im Kautschuk eintritt. Wie der Verfasser zeigen konnte (India Rubber Journ. vom 9. August 1913), ist Schwefel tatsächlich in Polyprensulfid löslich und zwar ist, wenn sich die Lösungen von Schwefel in Kautschuk und Schwefel in Polyprensulfid während der Vulkanisation im Gleichgewicht befinden, die Löslichkeit von Schwefel in Polyprensulfid größer als diejenige in Kautschuk. Es wird also die Schwefelkonzentration im Kautschuk um so geringer, je mehr Polyprensulfid gebildet wird. Aus diesem Grunde kann z. B. Ebonit größere Mengen freien Schwefel enthalten, ohne daß sich Schwefelausblühungen an der Oberfläche zeigen als Weichgummi, da die Uebersättigung der Schwefel-Polyprensulfidlösung erst bei einem viel höheren Gehalt an freiem Schwefel eintritt. Dann ist allgemein bekannt, daß sich Schwefel in Sulfiden unter Bildung von Polysulfiden löst und es ist anzunehmen, daß diese Erscheinung auch beim Polyprensulfid auftritt. Der Verfasser unternahm nun nach diesen Richtungen hin Versuche. Platten von Kautschuk oder Ebonit wurden unter bestimmten Bedingungen vulkanisiert. Dann wurden die so vorbereiteten Plättchen mit solchen aus unvulkanisiertem Material zusammengebracht und weiterhin der Vulkanisation unterworfen und die beiden Materialien dann getrennt auf ihren Gehalt an freien und gebundenen Schwefel untersucht. Auch bei diesen Versuchen zeigt es sich wieder, daß im vulkanisierten Kautschuk ein Teil des freien Schwefels im Polyprensulfid gelöst ist. Außerdem schloß der Verfasser aus den Versuchsergebnissen, daß wahrscheinlich im vulkanisierten Kautschuk Polysulfide des Polyprens vorhanden sind und daß der Schwefel im Polyprensulfid löslicher ist als im Kautschuk. Kl.

B. Denver Coppage, Eine neue Kautschukprüfmaschine:

Das Plastometer (India Rubber Journal 46 S. 894—898, 1913 und India Rubber World 49 S. 11—12).

W. Jones, Fehlerquellen bei der Bestimmung der azetonlöslichen Bestandteile in Kautschukmaterialien (India Rubber World 48 S. 619—620, 1913).

Verfasser empfiehlt die zur Extraktion verwendeten Papierhülsen, die das zu extrahierende Material aufnehmen, vor der Benutzung mit Azeton zu behandeln. Ferner macht er darauf aufmerksam, daß zur Extraktion frisch destilliertes Azeton zu verwenden ist, da Azeton, das längere Zeit gestanden hat, beim Verdunsten einen Rückstand gibt, besonders wenn es in weißen Glasflaschen im direkten Tageslicht aufbewahrt wird. Der Azetonextrakt enthält freien Schwefel, Paraffin, Mineralöl und organische Stoffe, die vom Kautschuk herrühren. W. Jones verseift nun diesen Extrakt mit alkoholischer Kalilauge in bekannter Weise und dampft ein. Dann wird mit Wasser aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether enthält dann Paraffin und Mineralöl, während die anderen organischen Stoffe als Seifen in der wässerigen Lösung verbleiben, zusammen mit dem freien Schwefel. Durch Verdampfen der ätherischen Lösung erhält er die Summe von Paraffin und Mineralöl und nach Hinzuzählen des Gehalts an freiem Schwefel ergibt die Differenz des Gewichts des Azetonextrakts und des Gewichts von Paraffin, Mineralöl und freiem Schwefel, die im Kautschuk enthaltenen natürlichen azetonlöslichen Bestandteile. Der Verfasser macht aber darauf aufmerksam, daß zur Verseifung frische Lauge zu verwenden ist. Der Schwefel wird in der paraffinfreien Seifenlösung folgendermaßen bestimmt: Zur Lösung gibt man einen kleinen Ueberschuß Salpetersäure und einige Tropfen Brom. Dann wird auf 1—2 ccm eingedampft, ein großer Ueberschuß von Soda zugefügt, die Mischung in eine Platinschale übergeführt und zur Entfernung der organischen Stoffe geschmolzen. Nun wird mit Wasser und Salzsäure aufgenommen und in der Lösung das Sulfat in bekannter Weise mit Bariumchlorid gefällt. Durch Versuche fand der Verfasser weiterhin, daß die Menge der azetonlöslichen Bestandteile des Kautschuks nicht durch die Vulkanisation vermehrt wird, sondern daß daran das Mischen schuld trägt, wenn dieses nicht mit der nötigen Sorgfalt vorgenommen wird. In einigen Fällen war aber auch eine Verminderung der azetonlöslichen Bestandteile zu beobachten. Diese Erscheinung schreibt W. Jones azetonlöslichen Stoffen des Kautschuks zu, die sich während der Vulkanisation verflüchtigen. Kl.

Vom Emaillieren. (Die Gürtler-, Bijouterie- und Metallwaren-Industrie 1913, XI., Seite 219). Die alte Mischung zur Herstellung von Email bestand in der Regel aus Bruchglas, Soda und Borsäure, die später durch ein Gemisch von Bruchglas, Mewlg, Borax und Salpeter abgelöst wurde. Neuere Mischungen sind von folgender Zusammensetzung: Kieselerde, Borax und Bleiweiß werden zusammengefrittet und nach dem Vermahlen mit Kieselerde, Ton und Magnesia gemischt. Sie werden naß oder trocken auf das Metall aufgetragen; das nasse ist das heute gebräuchlichere. Die heutigen Emailen enthalten fast immer Glas und Porzellan beigemischt. Verf. führt eine größere Reihe glasfreier Mischungen an. Färbungen werden in der Regel durch Metalloxyde hervorgerufen, von denen die wichtigen angeführt werden. Die deutsche Emaillierkunst soll der ausländischen und vor allem der englischen bedeutend überlegen sein. F. Z.

Bronzetinkturen für Leimfarben-Malereien. (Farben-Zeitung 1913, XVIII., Seite 2810). — Decken- und Wanddekorationen haben vielfach einen Untergrund, der in Farben ausgeführt ist, die als Bindemittel Leim enthalten. Werden auf solchem Untergrund Bronzeverzierungen angebracht, die mit fettem Oellack hergestellt sind, so bilden sich nach dem Trocknen störende Ränder und dunklere Stellen; die flüssige Bronze sinkt in die Leimfarbe ein. Es wird vorgeschlagen, für diesen Zweck Zaponlacke zu verwenden, die mit Bronze angerührt sind, wodurch derartige Fehler leicht vermieden werden. Auch sollen sich Lösungen von Gummiarabicum, Leim, Eiweiß und auch Trogant in Wasser gut eignen, wozu allerdings notwendig ist, diese mit Antiseptika (Formaldehyd, Salizylsäure) zu ersetzen, um ihre Haltbarkeit zu erhöhen. Ferner wird eine Lösung von Schellack in wässerigem Borax vorgeschlagen (1 Schellack, 0,2 Borax, 10 Wasser), die sich als Bronzetinktur mit guter Eigenschaft praktisch verwenden lassen soll. F. Z.

Manfred Ragg. Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Lack- und Farben-Industrie im 1. Halbjahr 1913. (Farben-Zeitung 1913, XIX., Seite 28). F. Z.

Bücher-Besprechungen.

Die Baumwolle. Ihre Herkunft, ihre Verwendung, ihre Geschichte und Bedeutung. In kurzen Umrissen dargestellt von **Karl Stauckart**. Leipzig 1914. Verlag von Bernh. Fr. Voigt. 59 S. M. 3.—, geb. M. 4.—.

Der Text des hübsch illustrierten Heftes vermittelt vorwiegend wirtschaftsgeographische Belehrung über die Baumwollpflanze, Technik und Wirtschaft ihres Anbaus und ihrer Verarbeitung. Weitergehende Ansprüche zu befriedigen, wurde nicht erstrebt; wer aber nur eine kurze Orientierung über den wichtigen Gegenstand wünscht, findet hier einige gut ausgewählte Tatsachen nicht ungeschickt dargestellt. Bm.

Erfinderrecht und Volkswirtschaft. Mahnwort für die deutsche Industrie von **Georg Wilhelm Häberlein**, Dr. phil., Dr. jur. Berlin, Verlag von Julius Springer 1913. XI + 91 S. M. 2,60.

Die kleine Schrift wendet sich heftig gegen den neuen Patentgesetzentwurf. Sie schließt sich eng an die Auffassung von der volkswirtschaftlichen Bedeutung des Patentwesens an, wie sie neuerdings vor allem Damme vertreten hat. („Der Schutz technischer Erfindungen als Erscheinungsform moderner Volkswirtschaft" Berlin 1910), indem sie als Aufgabe des Patentwesens die Förderung der nationalen Industrie in ihrer Gesamtheit ansieht. Dem Entwurf wird völlige Vernachlässigung dieser Aufgabe zu Gunsten der Rechte des Erfinders vorgeworfen; die Entlohnung der Arbeit des Erfinders sichere er trotzdem nicht besser wie das bis jetzt geltende Recht. Dem abstrakten Erfindungsgedanken werde unter dem Einfluß Kohlers eine Bedeutung zugeschrieben, die nur die durchgeführte Erfindung verdiene. — Die Schrift ist mit persönlich-polemischen und ganz überflüssigen methodologischen Ausschweifungen zu stark überladen, auch von kleinen Irrtümern (wie der Zurechnung Wagners zur historischen Schule der Volkswirtschaftswissenschaft, S. 69) nicht frei. Um der leitenden Gedanken willen aber, die sie in Uebereinstimmung mit den in diesen Dingen berufenen Führern der deutschen Industrie vertritt, verdient sie Beachtung und rechtzeitige Wirkung. Bm.

Der Kautschuk, seine Gewinnung, wirtschaftliche Bedeutung und Verarbeitung. Verlag von Dr. **Eduard Marckwald**, Mitinhaber des Chem. Labor., Dr. Henriques Nachf., und der Kautschuk-Zentralstelle für die Kolonien.

Der Verfasser hat vor einigen Jahren im Auftrage der deutschen Reichsregierung die deutschen Kolonien in Afrika bereist und ist bemüht, die Kautschukgewinnung in unserer. Kolonien zu fördern durch rationelle Düngung der Plantagen, durch Einführung entsprechender Zapf- und Koagulationsmethoden, durch Aufklärung der Pflanzer und Einwirkung auf letztere, billigere und bessere Produkte einheitlicher Qualität dem Markte zuzuführen. Möge Dr. Marckwald in seinen Bemühungen dauernde Unterstützung der Behörden finden und mögen insbesondere die Pflanzer selbst die wohlgemeinten Ratschläge befolgen! In dem vorliegenden Vortrage gibt Dr. Marckwald einen gedrängten Ueberblick über Vorkommen des Kautschuks, seine Gewinnung und wirtschaftliche Bedeutung (letzteres an Hand graphischer Darstellungen), sowie über Verarbeitung. — Der Vortrag ist im Verlag Georg Reimer im Berlin W. 10 in der VII. Reihe der Gewerblichen Einzelvorträge erschienen. —s.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch. (Patentklasse 8).

Französisches Patent Nr. 459440. Franklin William Kremer. Kunstleder. Man mischt Kautschuk und vulkanisierbare Fasern, Antimon, Kalk, Magnesia, Zinkoxyd und eventuell Asbest und vulkanisiert das Gemisch. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 61055. Dr. Leon Lilienfeld in Wien. Verfahren zur Herstellung von Kunstleder. Geeignete Unterlagen (Textilstoffe, Papier und dergl.) werden mit einem Ueberzug aus einem Gemisch von Nitrozellulose bezw. Zelluloid oder dessen Ersatzstoffen und solchen Estern der Phenole versehen, die bei 0° flüssig bleiben. Dieser Ueberzug kann schichtweise mit einem solchen aus gemäß der österreichischen Patentschrift Nr. 47237 erhaltenen Produkte und roher oder gereinigter Viskose abwechseln. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1065691. Franklin W. Kremer in Carlstadt (New Jersey). Ledermasse. Die Masse besteht aus einem vulkanisierten Gemisch von Kautschuk und vulkanisierbaren Fasern. K.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-Patent 268100 vom 9. VIII. 1912, Zus. z. D. R.-Patent 255519. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Isopren. Nach dem Verfahren des Hauptpatentes werden Halogenalkohole oder deren Ester bei höheren Temperaturen und zweckmäßig unter vermindertem Druck mit Stoffen behandelt, welche katalytisch Halogenwasserstoff und Säure abzuspalten vermögen. Es wurde nun gefunden, daß sich auch die nach dem Patent 267553 erhältlichen Methylbutenolester vorteilhaft in Isopren überführen lassen, wenn man sie in Dampfform bei höherer Temperatur mit Mitteln behandelt, welche katalytisch Säure abzuspalten vermögen, nämlich vor allem Tonerde, dann auch Baryumchlorid, Nickelchlorid usw. Auch hier ist es zweckmäßig, unter vermindertem Druck zu arbeiten. Es wird rohes Methylbutenolazetat (z. B. aus Trimethyläthylenbromid mittels Natriumazetat hergestellt) bei einem Druck von etwa 50 mm bei 400° über Tonerde geleitet. Die den Kontaktraum verlassenden Dämpfe passieren einen Kühler, in dem sich die Hauptmenge der gebildeten Essigsäure verdichtet; sie werden darauf in einer mit Lauge gefüllten Waschflasche völlig von Säure befreit und die Isoprendämpfe darauf in einer auf 80° gekühlten Vorlage völlig verdichtet. Das in guter Ausbeute erhaltene Isopren ist sehr rein. S.

Schweizerisches Patent Nr. 61419. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M. Ver-

fahren zur Verbesserung der antiseptischen, insektiziden und fungiziden Wirkung von Teerölen, die vorzugsweise zur Konservierung von Holz dienen sollen. Es werden in den Teerölen höhere Phenole aufgelöst, indem man z. B. die Teeröle mit Lösungen der Alkalisalze höherer Phenole behandelt und hierauf die durch Umsetzung entstehenden Alkalisalze der niederen Phenole durch Auswaschen entfernt. Auch kann man Naphthol in Teeröl auflösen. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

D. R.-Patent Nr. 267992 vom 2. VII. 1911. Carl Späth in Berlin-Steglitz. Verfahren, Zelluloid für Stoffe, welche in Wasser gelöst oder suspendiert sind, insbesondere für Lösungen von Farbstoffen und Gerbmitteln, aufnahmefähig zu machen. Die Erfindung besteht darin, daß das Zelluloid vor der Behandlung mit den Farbstofflösungen in ein Vorbad gebracht wird, welches für eine genügend lange Zeit seine Struktur derart ändert, daß es für Wasser und wässerige Lösungen aufnahmefähig wird. Diese Wirkung wird in den meisten Fällen durch ein Vorbad erhalten, das aus einer Mischung aus Alkohol und Aceton besteht. Die Zusammensetzung des aufschließenden Vorbades, sowohl nach der Wahl der Bestandteile wie nach deren Menge, muß sich aber nach der Zusammensetzung und Beschaffenheit des bearbeiteten Zelluloids richten. So findet sich, daß man die Mengenverhältnisse des an erster Stelle genannten Alkohol-Acetonbades zwischen 80 Alkohol zu 20 Aceton und 94 Alkohol zu 6 Aceton variieren kann. Ferner kann man für manche Zelluloide den Alkohol durch Amylalkohol oder Amylacetat und bei genügender Steigerung des Acetonzusatzes auch durch Wasser ersetzen und das Aceton durch Essigsäure oder Tetrachloreton. Die Behandlung in diesem Vorbade hat die Wirkung, daß das Zelluloid ungefähr 10 Minuten lang fähig wird, Wasser und wässerige Lösungen oder auch Fettfarblösungen in Benzol oder anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln aufzunehmen. Nach ungefähr 10 Minuten verschwindet die Empfänglichkeit für wässerige Lösungen wieder, und wenn das behandelte Zelluloid vollständig getrocknet ist, so hat es seinen ursprünglichen Zustand wieder erhalten, hält aber die ihm vermittels der Farbstofflösungen oder anderer Lösungen einverleibten Körper eingeschlossen und verhält sich nunmehr genau ebenso indifferent gegen die Einwirkung von Wasser und wässerigen Lösungen wie vor der Behandlung. In vielen Fällen, und zwar insbesondere, wenn wässerige Lösungen dem Zelluloid einverleibt werden sollen, hat es sich als vorteilhaft ergeben, auf die beschriebene Behandlung im Vorbade noch eine kurze Nachbehandlung in reinem Wasser folgen zu lassen. K.

Britisches Patent Nr. 24962/1912. Frederick Reginald Mason in Brecon (Südwales). Masse und Verfahren zum Füllen oder Dichten von Oeffnungen in Pneumatiks usw. Man mischt Dextrin, Methylalkohol und Wasser und führt die breiige Masse durch die Luftventile in die Schläuche ein. K.

Französisches Patent Nr. 459278. Ludwig Schön. Neues Mittel zum Verhindern, daß die Wärmeschutzmassen fest an die Flächen, die sie schützen sollen, anbacken. Man schaltet zwischen die Massen und die gefährdeten Flächen Oele, Fette, Wachse, Paraffin oder Ceresin. K.

Französisches Patent Nr. 459277. Ludwig Schön. Verfahren zur Herstellung eines Wärmeisoliermittels. Man mischt Magnesiumkarbonat mit gleicher Menge Seide, die mit Ammonkarbonat imprägniert ist, und Asbest oder Glaswolle und fügt dann Leimpulver hinzu. Durch Hinzufügen von Wasser erhält man eine Paste zum Aufbringen auf die Flächen. Eventuell härtet man den Leim. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 61819. „Ago" Lederkitt-Industrie-Gesellschaft m. b. H. in Triest. Verfahren zur Herstellung eines Klebmittels. Einer Lösung von Zelluloid in Azeton wird Oxalsäure unmittelbar oder in Azeton gelöst zugesetzt zum Zwecke bei größerem Mengenverhältnis des Zelluloids eine leichtflüssige Lösung zu erhalten, wobei die festen Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur lösbar sind und eine von langsam verdunstendem Stoffe freie Lösung erhalten wird. Eventuell kann die Oxalsäure durch andere feste Sauren, z. B. Zitronensäure, Weinsteinsäure, ersetzt werden. K.

Belgisches Patent 255984. G. Pluß in Ottringen, Schweiz. Undurchlässiges Häutchen und Verfahren zu seiner Herstellung. Man trocknet und behandelt in geeigneter Weise das Häutchen, welches sich auf der Oberfläche von Oelfarben bildet. S.

Amerikanisches Patent Nr. 1070857. Joseph T. Thompson in Hatton (North Dakota). Masse zum Stopfen von Löchern. Die Masse besteht aus 5,82 % Lamenruß, 46,60% gemahlenem Leinsamen, 7,77% Holzasche, 15,53% Mehl, 23,31% Hafermehl und 0,97% Kampfer. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1072414. Walter Arthur in Schenectady. Widerstandsfähiges Material. Ein Gemisch von Siliziumdioxyd, Kohle (und Titanoxyd) wird in einem elektrischen Ofen erhitzt und der entstehende Dampf in indifferenter Atmosphäre kondensiert. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Französisches Patent Nr. 459972. Leon Lilienfeld. Verfahren zur Herstellung von plastischen und elastischen Massen, künstlichen Fäden, Films usw. Zelluloseester oder deren Umwandlungsprodukte werden allein oder gemischt untereinander oder mit Erweichungsmitteln, Farbstoffen, Füllstoffen usw. verwendet. K.

Belgisches Patent 256019. Manufacture Belge de Textilose in Meckerspoel, Mecheln. Verfahren, um Xylolin- oder Textilosefäden oder daraus hergestellte Produkte weicher zu machen und ihnen ein helleres Aussehen zu geben. Die Fäden oder Gewebe werden in ein Rad gebracht aus chemischen Stoffen, die den Leim des Papieres auflösen, die Fäden weicher und voluminöser machen und gleichzeitig eine bleichende Wirkung ausüben. S.

Belgisches Patent 256071. Manufacture Belge de Textilose in Meckerspoel, Mecheln. Verfahren, um zu verspinnende Papierbänder und dergl. feucht zu halten und um eine gleichmäßige Feuchtigkeit in Papierbändern aufrecht zu halten. Die Papierbahn, die die Streifen liefert oder die Streifen selber werden vor oder während der Fadenbildung mit einer Lösung hygroskopischer Salze wie Natriumsulfat oder Chlormagnesium behandelt. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 267945 vom 25. XII. 1912 (Zusatz zum Patent Nr. 266618). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem Weichgummi ähnlichen Produktes. Durch Patent 266618 ist ein Verfahren zur Darstellung eines dem Hartgummi ähnlichen Produktes beschrieben, welches darin besteht, daß man das von Kondakow im Journal für praktische Chemie, Band 64, Seite 109/110, beschriebene Polymerisationsprodukt des β-γ-Dimethylbutadiens bei Gegenwart von Piperidin oder seinen Homologen vulkanisiert. Es ist darin angegeben, daß man auch bei den sonst zum Weichgummi führenden Vulkanisationsverfahren hierbei einen Hartgummi erhält. Es wurde nun gefunden, daß man bei Einhaltung von niedrigeren Temperaturen oder bei Abkürzung der Vulkanisationsdauer nach diesem Verfahren auch einen dem Weichgummi ähnlichen Körper erhalten kann. Beispiel: 100 Teile Kondakowsches Produkt werden mit 10 Teilen Schwefel und 0,75 Teilen Piperidin eine Stunde auf 120 bis 125° (2¼ Atm.) erhitzt. Man erhält ein dem Weichgummi ähnliches, gut brauchbares Vulkanisat. Erhitzt man nur 15 Minuten auf 135 bis 145° (3½ Atm.), so erhält man das gleiche Resultat. K.

D. R.-Patent Nr. 267557 vom 26. II. 1913. Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H. in Sydowsaue bei Stettin. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseformiatlösungen. Zusatz zum Patent 266600. Es wurde gefunden, daß man Zelluloseformiat in Flüssigkeiten, welche es allein für sich nicht aufzulösen vermögen, auch dadurch löslich machen kann, daß man an Stelle der in dem Hauptpatent genannten Salze vorher oder gleichzeitig Bichromate in diesen Flüssigkeiten zur Auflösung bringt. Es werden beispielsweise 30 kg Ammonbichromat in 100 l Wasser gelöst, in diese Lösung 20 kg Zelluloseformiat eingetragen und zweckmäßig unter leichtem Erwärmen gut durchgerührt, wobei der Zelluloseester vollkommen in Lösung geht. Die so gewonnenen Lösungen können analog denen des Hauptpatentes weiter verarbeitet werden. K.

D. R.-Patent Nr. 268387 vom 25. XII. 1912 (Zusatz zum Patent Nr. 266618). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln und Elberfeld. Verfahren zur Herstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk ähnlichen Produktes. Durch die Patente 266618 und 267945 sind Verfahren zur Darstellung vulkanisierter Produkte beschrieben, welche darin bestehen, daß man das von Kondakow im Journal für praktische Chemie, Band 64, Seite 109/110 beschriebene Polymerisationsprodukt bei Gegenwart von Piperidin oder seinen Homologen vulkanisiert. Es wurde nun gefunden, daß man mit Vorteil diese flüssigen und unangenehm riechenden Basen durch weniger riechende oder völlig geruchlose und in sehr vielen Fällen auch feste Derivate des Piperidins und seiner Homologen, wie n-Thiopiperidin, Benzaldipiperyl usw., unter Erzielung des gleichen Erfolges ersetzen kann. Beispiel: 100 Teile Kondakowsches Produkt werden mit 1,5 Teilen piperidyldithiokarbamidsauren Piperidins auf der Walze gemischt, während gleichzeitig oder hinterher 50 Teile Schwefel zugesetzt werden. Die Masse wird darauf 2 Stunden auf etwa 155° (5 bis 6 Atm.) erhitzt. Man erhält ein vorzügliches, hartgummiähnliches Produkt, das in dünnerer Schicht oder am Rande auch in dickerer Schicht — zumal nach der Politur — einen schönen Schildpatteffekt zeigt. Verwendet man statt 50 Teile Schwefel 40 oder 30 Teile Schwefel, so erhält man ebenfalls ein gutes Produkt. An Stelle des im Beispiel genannten Piperidinderivates lassen sich auch andere feste oder flüssige Derivate des Piperidins oder seiner Homologen verwenden. K.

D. R.-Patent Nr. 267630 vom 20. X. 1912. Dr. Hugo Bunzel in Heufeld, Oberbayern. Verfahren zur Vorbereitung von Knochen für die Herstellung von Gelatine. Nach dem vorliegenden Verfahren läßt man Natriumsuperoxyd, das sich von allen Peroxyden am besten bewährt hat, nach der Maceration auf die reine leimgebende Substanz einwirken. Will man nämlich aus den macerierten Knochen Gelatine gewinnen, so müssen sie

vorerst noch einen langwierigen Kalkungsprozeß durchmachen. Sie werden, nachdem sie sorgfältig gewaschen, in Gruben eingebracht und dort unter dünne Kalkmilch gesetzt. In dieser des öfteren aufgerührten Lauge müssen die macerierten Knochen 14 bis 25 Tage und zuweilen auch länger verbleiben, ehe sie die richtige Vorbereitung zur Gelatinefabrikation erhalten. Hierbei ist es schwierig, die genaue Zeit festzustellen, welcher das meist verschiedene Knochenmaterial bedarf, damit keine Ueberkalkung stattfindet, welche einen noch größeren als den an sich schon unvermeidlichen Verlust an leimgebender Substanz nach sich ziehen würde. Ist der Kalkungsvorgang vorschriftsmäßig beendigt, so ist nach gründlicher Waschung das Knochenmaterial zur Gelatinefabrikation brauchbar geworden. Da die Behandlung mit Hilfe von z. B. Natriumsuperoxyd nur 24 Stunden statt 24 Tage dauert, so genügen zu seiner Anwendung ein oder zwei Zwischengefäße anstatt der 24 bis 30 Kalkungsgruben. Es ist sogar möglich, sie in demselben Gefäß vorzunehmen, in dem die Maceration stattgefunden. Jedenfalls kann das Zwischengefäß für den Natriumperoxydprozeß so eingeschaltet sein, daß ein weiter Transport vermieden werden kann. Dies ist bei 24 Kalkungsgruben ausgeschlossen. Ein weiterer Vorteil ist der, daß eine auf 24 Stunden verteilte Reaktion sich leichter überwachen läßt als eine solche von 24 Tagen und ebensoviel Gefäßen, die noch dazu das verschiedenartigste Material enthalten können. Zur Ausführung des Verfahrens werden z. B. 8000 kg Knochenschrot mit Salzsäure in bekannter Weise maceriert. Nachdem der ganze kohlensaure und phosphorsaure Kalk in Lösung gegangen ist, wird das erhaltene Ossein sorgfältigst gewaschen. Kurz vor Beendigung des Waschprozesses werden in einem Behälter gesondert 20 kg Natriumsuperoxyd in so viel Wasser langsam unter Rühren eingestreut, als für eine Laugemenge zur vollständigen Ueberdeckung des Osseins notwendig ist. Nach Herrichtung der Lauge läßt man sie sofort auf das Ossein laufen und mit diesem 24 Stunden stehen. Die darnach aufgebrauchte Lauge verwendet man am besten zur Vorbereitung einer neuen Partie rein gewaschenen Osseins, von dem sie noch viele Bestandteile löst, die reinem Wasser widerstanden hatten. K.

D. R.-Patent Nr. 267993 vom 29. XII. 1912. Dr. Carl Harries in Kiel. Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk. Zusatz zum Patent 267277. Die vorliegende Zusatzerfindung betrifft eine Ausführungsform des durch Patent 267277 geschützten Verfahrens zur Regenerierung von Kautschuk. Sie besteht darin, daß man Kautschuk bezw. Kautschukpräparate in die Hydrohalogenide überführt und diese mit Basen unter Druck erhitzt. Unter den Beispielen des Hauptpatents ist schon angegeben worden, daß man bei Anwendung von flüchtigen oder niedrig siedenden Basen die Hydrohalogenide mit denselben im geschlossenen Gefäß, d. h. unter Druck, erhitzen soll. Es hat sich später herausgestellt, daß es ganz allgemein vorteilhafter ist, für die quantitative Abspaltung des Halogenwasserstoffs die Hydrohalogenide auch mit höher siedenden Basen im Autoklaven zu erhitzen, und zwar hat sich hier die Temperatur von 110 bis 130° (120°) als die beste erwiesen. Die Verarbeitung erfolgt wie früher angegeben; die Ausbeute ist an halogenfreiem, kautschukartigem Produkt quantitativ. K.

D. R.-Patent Nr. 267994 vom 21. I. 1913. Dr. Carl Harries in Kiel. Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk. Zusatz zum Patent 267277. Durch das Patent 267277 ist ein Verfahren geschützt, nach dem man technisch wertvolle Regenerate aus Kautschukabfällen in der Weise herstellen kann, daß man die daraus gewonnenen Hydrohalogenide des Kautschuks mit Basen, wie Pyridin, Ammoniak, Alkalihydroxyden, Natriumamid usw., zersetzt. Es wurde nun gefunden, daß man diese Basen auch durch die Salze schwacher Säuren, der Alkalimetalle, des Ammoniums und der alkalischen Erden, z. B. durch deren Karbonate, Azetate, Oxalate, Formiate usw. ersetzen kann. Zweckmäßig arbeitet man dabei unter den gleichen Bedingungen, wie sie z. B. im Beispiel 4 des Patents 267277 angegeben sind. K.

Britisches Patent Nr. 25055/1912. Ernst Zappert in London. Verfahren zur Regenerierung von Kautschuk aus Altkautschuk. Man benutzt ein Gemisch eines lösenden Oeles und einer Säure. K.

Britisches Patent 4913/1913. Ernst Zappert in London. Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk aus Altkautschuk. Man verwendet ein vegetabilisches Oel vom spez. Gew. 0,92—0,95, aus Holz oder Nadeln der Koniferen gewonnen und Harz und Terpentin befreit. K.

Britisches Patent Nr. 24059/1912. The British Thomson-Houston Company Limited in London. Harzartige Kondensationsprodukte. Man erhitzt Kampfersäure mit einem polyhydrischen Alkohol (Glyzerol), bis ein bei 110—130° C. schmelzendes Produkt entsteht. K.

Britisches Patent Nr. 23776/1912. The British Thomsen-Houston Company Limited in London. Harzartige Massen. Man bringt ein unschmelzbares Reaktionsprodukt von Phtalsäureanhydrid und einem polyhydrischen Alkohol (Glyzerol) in Berührung mit einem flüssigen Lösungsmittel (Toluol, Benzin, Chloroform, Azeton usw.), bis eine Absorption unter Schwellung des Produktes stattfindet, worauf man es formt. K.

Britisches Patent Nr. 9666/1913. Abel Bardin in Paris. Verfahren zur Herstellung von verstärktem Glas. Auf eine oder mehr Flächen des Glases werden Gelatine und Zelluloid aufgesprüht. K.

Britisches Patent Nr. 18822/1912. Wallace Appleton Beatty in New York. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Man verleibt einem Zelluloseester (Nitrozellulose) ein Kondensationsprodukt aus einem geeigneten Keton und Phenol (z. B. Dioxydiphenyldimethylmethan, Kampferersatz) ein. K.

Britisches Patent Nr. 18824/1912. Wallace Appleton Beatty in New York. Verfahren zur Herstellung von Massen. Man läßt auf ein Keton ein geeignetes Phenol Formaldehyd oder einen anderen Aldehyd (oder Hexamethylentetramin) einwirken und erhitzt das erhaltene Produkt oder behandelt es mit Säure. K.

Britisches Patent Nr. 223/1913. Walter Edwin Windsor Richards in London. Neues Material für Akkumulatorkästen. Kautschuk wird mit Asbest oder dergl. und Schwefel gemischt und das Gemisch vulkanisiert. K.

Britisches Patent Nr. 26277/1912. George Hughes in London. Verfahren zum Extrahieren (und Reinigen) von rohem Guttapercha, Kautschuk und dergl. aus Rohware. Die Blätter und Aeste der gummihaltigen Pflanzen werden zu Brei verarbeitet, dann gibt man Gutta und eventuell Rizinusöl zu und kocht das Ganze unter Druck bei 110—125° C. K.

Französisches Patent Nr. 459134. Francis Edward Matthews. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder kautschukähnlicher Stoffe. Man mischt Styrolen und künstlichen (synthetischen) oder natürlichen Kautschuk, polymerisiert das Estere und vulkanisiert das Gemisch. K.

Französisches Patent Nr. 459987. Court Karl Friedrich Leo Groß. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk aus synthetischem Isopren. Man erhitzt eventuell in einem geschlossenen Behälter Isopren in Gegenwart von Trioxymethylen. K.

Französisches Patent Nr. 459518. Ferdinand Doblar. Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus komprimiertem Holzmehl. Man verwendet gekörnte oder andere Holzabfälle und einen geeigneten Klebstoff. K.

Französisches Patent Nr. 459005. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Substanzen. Man behandelt Butadien oder seine Homologen in Gegenwart von Kohlendioxyd in der Wärme oder Kälte mit Metallen wie Natrium oder seinen Legierungen. K.

Französisches Patent Nr. 458986. Heinrich Colloseus. Verfahren zur Extraktion von Kautschuk, Guttapercha, Balata und dergl. aus dem Latex. Man setzt zu dem Latex Alkali und fällt mit Schwermetallsalzen, Erd- oder Erdalkalisalzen die festen Bestandteile. K.

Französisches Patent Nr. 459886. Georges Reynaud. Verfahren zur Entschwefelung von vulkanisiertem Kautschuk. Der Kautschuk wird mit einem Alkalisalz (Pottasche, Soda), Wasser und einem gewöhnlichen Kautschuklösungsmittel eventuell in einem geschlossenen Gefäß erhitzt. K.

Französisches Patent Nr. 17788 (Zusatz zum Patent Nr. 459005). Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Herstellung von kautschukähnlichen Stoffen. Die Butadienkohlenwasserstoffe werden mit Alkalimetallen und Kohlensäure in Gegenwart fester nichtmetallischer Körper (Porzellan) unter Umrühren behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 459693. Ernst Zappart. Verfahren zur Regenerierung von Kautschuk. Zwecks Zerstörung der in dem Altkautschuk enthaltenen Textilfasern und Fällung des Schwefels sowie der anderen Verunreinigungen wird der Altkautschuk mit einem Gemisch annähernd gleicher Mengen von Schwefelsäure und eines vegetabilischen Oeles vom spez. Gew. 0,92 bis 0,95 im geschlossenen Gefäß erhitzt. K.

Französisches Patent Nr. 459447. Georges Reynaud. Verfahren zur Regenerierung von gebrauchtem Kautschuk. Der Kautschuk wird mit einem Lösungsmittel (Terpentinöl, Mineralöl) und läßt ihn durch eine große Anzahl von Walzen gehen. K.

Französisches Patent Nr. 459870. L. Gevaert & Co. (Société en commandite par actions). Kinematographischer Film. Die nicht sensibilisierte Fläche des Films wird mit einer geeigneten isolierenden Schicht, die löslich in Wasser und den Entwicklerflüssigkeiten ist, überzogen. Auf diese Weise wird der Film vor Elektrisierung durch Reibung geschützt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 62129. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produkts. Das gemäß Patent Nr. 59832 erhältliche Polymerisationsprodukt des β-γ-Dimethylbutadiens wird den für die Vulkanisierung von Kautschuk verwendbaren Verfahren unterworfen. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 61872. Rudolf Rausch und Pauline Götzinger in Wien. Verfahren zur Herstellung einer Bernsteinimitation. Gepreßte Platten aus pulverisiertem Kopalharz werden in Formen eingeschlossen, die sie fest umschließen, jedoch flüssigkeitsdurchlässig sind und samt diesen Formen in Autoklaven in einer Lösung eines in bekannter Weise zur Entziehung von Oel dienenden Materials, z. B. Kochsalz, unter Druck gekocht. K.

Schweizerisches Patent Nr. 61931. Dr. Otto Röhm in Darmstadt. Verfahren zur Herstellung von technisch verwertbarem Kautschukersatz. Der durch Polymerisieren gewonnene feste Akrylsäureester wird in bekannter Weise vulkanisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 61837 (Zusatz zum Patent Nr. 58421). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. und Elberfeld. Verfahren zur Herstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. Das von Kondakow im Journal für praktische Chemie Bd. 64 S. 109/110 beschriebene Kondensationsprodukt aus β-γ-Dimethylerythren wird schon unmittelbar bei der Entstehung mit einem alkalischen Mittel ev. in Gegenwart von schon fertigem Polymerisationsprodukt behandelt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 61426. The Electro-Chemical Rubber and Manufacturing Company in Neu York. Verfahren zur Befestigung von Kautschuk auf Metall. Der Kautschuk wird mit Schwefel vermischt und zur Vulkanisation fertig auf das auf galvanischem Wege mit einem antimonhaltigen Ueberzuge versehene Metall aufgebracht und (durch Hitze) vulkanisiert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 61496. Frank Archibald Palen in Neu York. Verfahren zur Behandlung von Holz zwecks seiner Konservierung. Das nicht getrocknete Holz wird im Vakuum einer allmählich sich steigernden Temperatur ohne die in dem Holz befindlichen Harze zu zerstören unterworfen, dann nach Aufhebung des Vakuums auf eine unter der Zerstörungstemperatur der Harze liegende Temperatur erhitzt und sodann werden im Vakuum die Harze abdestilliert. K.

Schweizerisches Patent Nr. 61428. The Electro Chemical Rubber and Manufacturing Company in Neu York. Verfahren zur Befestigung von Kautschuk auf Metalle. Mit Kautschuk gemischt mit Schwefel wird das mindestens oberflächlich antimonhaltige Metall in Berührung gebracht und erhitzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 61423. Gottfried Diesser in Zürich-Wollishofen (Schweiz). Verfahren zur Erhöhung der Elastizität der aus Lösungen von Albumin in Ameisensäure erhältlichen Körper. Den ameisensauren Lösungen des Albumins wird Formaldehyd zugesetzt. K.

Belgisches Patent 256046. Naamloze Vennootschap Hollandsche Protéine Maatschappij in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse zur Herstellung geformter Gegenstände. Man mischt Albuminstoffe mit Oxyzellulose und gibt Ammoniak zu, um die Masse in den plastischen Zustand überzuführen. S.

Amerikanisches Patent Nr. 1070713. Ernst Meckbach in Vohwinkel b. Elberfeld (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld). Decalcomania-Masse. Die Masse besteht aus einem Träger aus Textilmaterial und einer leicht abziehbaren Lage einer Zeichnung oder eines Musters [hergestellt mit Hilfe eines eine hochmolekulare, aliphatische, verseifbare Fettsäure enthaltenden, aber von löslichem Gummi oder dergl. freien Stoffes (Fett, Oel, Harz) und eines Farbstoffes]. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1072413. Walter Arthur in Schenectady. Widerstandsfähiges Material. Durch Erhitzen eines Gemisches von kieselsaurer Kohle und Feuerton im elektrischen Ofen wird ein welches, zusammenhängendes Produkt erhalten. K.

Amerikanisches Patent Nr. 13613. Charles S. Heller in Barberton (Ohio). Verfahren zum Regenerieren der Abfälle von vulkanisiertem Kautschuk. Das Material wird der Einwirkung von Alkalilösungen in der Hitze unter gleichzeitigem Hindurchleiten eines elektrischen Stromes unterworfen und dann gewaschen. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1069951. Fritz Hofmann und Carl Coutelle in Elberfeld (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld). Verfahren zur Herstellung von Kautschuk. Man unterwirft Erythren unter kautschukbildenden Bedingungen der Kautschukbildung (Polymerisation). K.

Amerikanisches Patent Nr. 1070259. Fritz Hofmann und Carl Coutelle in Elberfeld (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld). Verfahren zur Herstellung von kautschukliefernden Stoffen. Man polymerisiert Isopren, indem man es allein unter kautschukbildenden Bedingungen erhitzt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1070258. Fritz Hofmann und Carl Coutelle in Elberfeld (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld). Verfahren zur Herstellung von Kautschuk. Man erhitzt Isopren unter kautschukbildenden Bedingungen, bis ein in Alkohol und Azeton unlösliches Produkt entsteht. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1073116. Carl Harries in Kiel (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld). Verfahren zur Herstellung einer Kautschuksubstanz. Isopren wird der Einwirkung eines Alkalimetalls unterworfen. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1061207. Eugen von Vargyas in Pittsburg (Pennsylvanien). Gummimasse. Die Masse besteht aus einem vulkanisierten Gemisch von Kautschuk, granulierter Kohlenasche und gekörntem Kork, wobei die Menge des Kautschuks größer als die des Korks und der Kohlenasche zusammen ist. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1061111. Zacharias Olsson in Hampton Hill (Engl.). Verfahren zur Herstellung elastischer Stoffe. Man mischt Gelatine und hygroskopische Stoffe (Glyzerin, Chlorkalzium) in flüssiger Form miteinander, setzt Mineralöl und ein Kohlehydrat, das das Wasser in dem Gemisch aufnehmen kann, zu und gibt schließlich ein Bichromat hinzu. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Amerikanische Zollpolitik und Vereinfachungs-Gesetz. Der neue amerikanische Zolltarifentwurf weist für eine große Reihe von Positionen eine Ermäßigung des Einfuhrzolles auf und sieht für viele anderen die Zollfreiheit vor, hat also mit dem Prinzip des absoluten Schutzzolles direkt gebrochen, was erwarten läßt, daß in absehbarer Zeit die Klagen der deutschen Industrie und des deutschen Handels über durch hohe Schutzzölle erschwerten Absatz in den Vereinigten Staaten verstummen werden. Die deutsche Ausfuhr nach Amerika leidet ferner unter der seit Beginn dieses Jahres in Kraft befindlichen Erhöhung der Seefrachten.

Zugleich mit dem Zolltarifentwurf haben die Vereinigten Staaten eine Aenderung des „Gesetzes zur Vereinfachung der auf die Zollerhebung bezüglichen Gesetze vom 10. Juni 1890" beschlossen, dessen Bestimmungen aber deutlich durchblicken lassen, daß es den Amerikanern weniger um eine Vereinfachung, als um die Kenntnis der Gestehungskosten der eingeführten Waren in den produzierenden Ländern zu tun ist.

Für den Rahmen unserer Zeitschrift kommen besonders die nachbezeichneten Waren in Betracht.

	Maßstab	Dollar v. H.	Anm.
Kollodium und alle anderen flüssigen Lösungen aus Pyroxylin oder anderen Zellulose-Estern oder aus Zellulose, Verbindungen aus Pyroxilin oder anderen Zellulose-Estern, gleichviel ob als Zellhorn oder unter irgend einem anderen Namen bekannt:			
in Blöcken, Platten, Stäben, Röhren oder in anderer Form, weder ganz noch teilweise poliert, und weder ganz noch teilweise zu gebrauchsfertigen Gegenständen verarbeitet	v.W.	15	
ganz oder teilweise poliert oder zu ganz oder teilweise fertigen Gegenständen verarbeitet, wenn der Hauptbestandteil dem Werte nach aus Kollodium oder irgend einer Verbindung aus Pyroxylin oder anderen Zellulose-Estern besteht, gleichviel unter welchem Namen:	„	35	
Aether:			
Schwefeläther	Pfd.		10
Amylnitrit	v.W.	20	
Amylazetat	Pfd		5
Aethylchlorid	v.W.	20	
Aether und Estern aller Art in diesem Abschnitt nicht besonders vorgesehen	„	20	
Kein Erzeugnis, das Weingeist enthält, soll indessen nach dieser Position verzollt werden.			
Linoleum, glatt, gepreßt, bemalt oder bedruckt, einschl. Korticin und Korkteppiche, glatt oder gemustert, sowie Linoleum, als Granit und Eichendiele bekannt	„	30	
Linoleum in durchgehenden Mustern (inlaid linoleum)	„	35	
Wachstuch für Flure, glatt, gepreßt, bemalt oder bedruckt	„	20	
Matten oder Fußbodenteppiche (rugs) aus Wachstuch, Linoleum, Korticin oder Korkteppich sollen dem hierin für Wachstuch, Linoleum, Korticin oder Korkteppich vorgesehenen Zollsatz unterliegen.			
Garne, Fäden, Fädchen von künstlicher oder nachgeahmter Seide oder aus künstlichem oder nachgeahmtem Roßhaar, unter welchem Namen auch bekannt und in welchem Verfahren auch hergestellt	„	35	
Gürtelbänder, Schnüre, Quasten, Bänder oder andere Gegenstände oder Gewebe, ganz oder dem Hauptwert nach aus Garnen, Fäden, Fädchen oder Fasern aus künstlicher oder nachgeahmter Seide oder aus künstlichem oder nachgeahmtem Roßhaar bestehend, unter welchem Namen auch bekannt und nach welchem Verfahren auch hergestellt	„	60	
Filtriermasse oder Filtriermaterial, ganz oder teilweise aus Holzmasse, Holzmehl, Baumwolle oder anderer Pflanzenfaser	v.W.	20	
Perlen und Flitter aller Art, einschl. Nachahmungen von Perlmutterperlen (pearl beads) nicht auf Fäden oder Schnüre gezogen, oder nur zur besseren Verwendung auf Fäden gereiht	„	35	

	Maßstab	Dollar v. H.	Anm.
Kork, künstlicher, oder Korkersatzstoffe aus Korkabfall oder Korkschrot hergestellt und nicht anderweit in diesem Abschnitt vorgesehen	Pfd.		3
Korkisolierung, ganz oder dem Hauptwert nach aus Korkschrot, in Platten, Tafeln, Planken oder in Formen gebracht	„		1/4
Korkpapier	v.W.	35	
Waren, ganz oder dem Hauptwert nach aus Kork oder Korkrinde oder künstlichem Kork oder Korkersatzstoffen, Korkschrot oder Korkmehl, in diesem Abschnitt nicht besonders vorgesehen	„	30	
Waren aus gehärteter Faser und Waren aus Masse (pulp), in diesem Abschnitt nicht besonders vorgesehen	„	25	
Waren aus Bernstein, Asbest, Blasen, Darmsaiten, Peitschendarm oder Wurmdarm oder Wachs oder solche, bei denen diese Stoffe oder einer davon dem Werte nach den Hauptbestandteil bilden, in diesem Abschnitt nicht besonders vorgesehen	„	10	
Garne und Webwaren, ganz oder dem Hauptwert nach aus Asbest	„	20	
Waren aus Knochen, Span, Gras, Horn, Kautschuk oder Guttapercha, Palmblatt, Federkielen, Stroh, Kraut oder Fischbein oder solche, bei denen einer von diesen Stoffen dem Werte nach den Hauptbestandteil bildet, in diesem Abschnitt nicht besonders vorgesehen, sollen nach folgenden Sätzen verzollt werden:			
Kautschuk oder Guttapercha	„	10	
Palmblatt	„	15	
Knochen, Span, Horn, Federkiel und Fischbein	„	20	
Gras, Stroh und Kraut	„	25	
Waren aus Elfenbein oder pflanzlichem Elfenbein oder solche, bei denen einer dieser Stoffe dem Werte nach den Hauptbestandteil bildet, in diesem Abschnitt nicht besonders vorgesehen	„	30	
Waren aus Perlmutter und Schildpatt, gebranntem Gips, Papiermaché und vulkanisiertem Kautschuk, als Hartgummi bekannt, oder solche, bei denen diese Stoffe oder einer davon dem Werte nach den Hauptbestandteil bilden, in diesem Abschnitt nicht besonders vorgesehen	„	25	
Abfall, in diesem Abschnitt nicht besonders vorgesehen	„	10	
Waren aus Gelatine oder solche, bei denen Gelatine dem Werte nach den Hauptbestandteil bildet	„	25	
Gelatine im Werte von			
nicht mehr als 10 Cent per Pfund	Pfd.		1
mehr als 10, aber nicht mehr als 25 Cent pro Pfund	v.W.	15	
mehr als 25 Cent	„	25	

Ba.

Interessante Feststellungen für die **Linoleum-Industrie** lieferte die Verhandlung der ständigen Tarifkommission der deutschen Eisenbahnen über die Aufnahme der Artikel Linoleum, altes abgenutztes und Linoleumabfälle (Schnitzel von neuem Linoleum) in den Spezialtarif III. Wie die Lübeck-Büchener Eisenbahngesellschaft berichtete, hatte die Oldenburger Eisenbahndirektion den Antrag gestellt: „Linoleum, altes abgenutztes, und Linoleumabfälle (Schnitzel von neuem Linoleum) in den Spezialtarif III aufzunehmen." Nach den Mitteilungen der Antragstellerin, die auch von größeren Linoleumwerken bestätigt werden, sind Linoleumabfälle, die a) bei der Herstellung des Linoleums, b) bei dem Verlegen des fertigen Fabrikats, c) bei Erneuerung des Linoleumbelags durch Entfernung des alten Materials entstehen. Die Abfälle zu a (Streifen, die beim Beschneiden der Linoleumbahnen vor ihrem Abgang aus der Fabrik entstehen) werden in der Fabrik wieder verarbeitet und kommen für die Eisenbahnbeförderung nicht in Frage. — Die Abfälle zu b sind unregelmäßige Ausschnitte aus neuem Linoleum von so geringen Abmessungen, daß sie zu dem Zweck, zu dem Linoleum verwendet wird, nicht mehr gebraucht werden können. Die Abfälle zu c bestehen aus abgenütztem Altmaterial in mehr oder weniger großen Abrissen, die zum Belegen von Fußböden und dergleichen ebenfalls nicht mehr verwendet werden können. Die Abfälle zu b und c werden in großen Betrieben (namentlich Werften) gesammelt und an die Fabriken gegen geringe Vergütung zurückgeliefert. In der Fabrik werden die Abfälle nach Ausscheidung der unbrauchbaren Teile und nach Loslösung der Juteunterlage mit Maschinen zerrieben und als Zusatzmaterial bei Anfertigung von Linoleum geringerer Qualitäten benutzt. Wie wir festgestellt haben, hat der Antrag für die Linoleumwerke nur eine untergeordnete Bedeutung. Ein Teil der Fabriken verwendet die Abfälle zu b und c nur ungern und mehr aus Gefälligkeit gegen die Kunden, bei denen diese Abfälle sich ansammeln, als aus eigenem Interesse. Die Verwendung der Abfälle bei der Fabrikation ist begrenzt; in beliebigen Mengen können die Abfälle nicht verwendet werden, wenn das Fabrikat dadurch nicht leiden soll. Eine nennenswerte Vermehrung der Beförderungsmengen bei Annahme des Antrags wird von den von uns befragten Linoleumwerken auch nicht in Aussicht gestellt. Man könnte daher zweifelhaft sein, ob ein allgemeines wirtschaftliches Bedürfnis für die Frachtherabsetzung vorliegt. Wenn wir trotzdem den Antrag zur Annahme empfehlen, so geschieht es aus dem Grunde, weil die Linoleumabfälle bei ihrem geringen Werte — es sind uns Preise von 4 Mk. für 100 kg und darunter angegeben — zu einer höheren Tarifklasse als dem Spezialtarif III nicht gehören und die ständige Tarifkommission schon vielfach für Güter, die in verhältnismäßig geringen Mengen zum Eisenbahntransport gelangen, den ihrem Werte und ihrer wirtschaftlichen Bedeutung entsprechenden Spezialtarif gewährt hat. Wir befürworten deshalb die Annahme des Antrags. Der Berichterstatter des Verkehrsausschusses stimmt dem Berichtsantrage zu. Der Vertreter der Königl. Eisenbahndirektion Berlin — Herr Oberregierungsrat Reitemeier — teilte noch mit, daß eine Fabrik im Bezirk seiner Verwaltung mittels eines besonderen Verfahrens sehr dauerhaftes, gemustertes Linoleum aus farbigen Linoleumplatten herstelle. Die verschiedenfarbigen Platten würden aufeinandergelegt und zwar so, daß die Lage von oben nach unten einen Streifen des Musters bildeten, und dann zerschnitten. Die neuen Streifen würden wieder in der richtigen Reihenfolge aufeinandergelegt und ergäben — wiederum zerschnitten — das Muster. Die Verbindung der einzelnen Streifen bewirke ein besonderer Kitt. Von den bei diesem Verfahren entstehenden Abfällen könne nur ein Teil in der Fabrik wieder verwendet werden, die übrigen Abfälle würden mit der Bahn an die Zweigfabrik gesandt, wo Linoleumauflagen für die Möbel daraus hergestellt würden. Die Fabrik lege Wert darauf, daß auch diese Abfälle von unfertigem Linoleum in die neue Tarifstelle einbezogen würden. Er halte den Anspruch für begründet und beantrage daher, in der Klammer vor „neuem Linoleum" noch die Worte einzufügen „unfertigen und". Bei der Abstimmung wurde der Berichtsantrag mit dieser Ergänzung von beiden Seiten angenommen.

Badermann.

Wirtschaftsanwälte oder beratende Ingenieure. In früheren Zeiten ist der Rechtsanwalt in technisch-wirtschaftlichen Fragen oft der Berater des Industriellen gewesen; in neuerer Zeit sind auch noch die Treuhandgesellschaften dazugekommen, die jedoch meistens jede Einmengung in technisch-wirtschaftliche und organisatorische Fragen rundweg ablehnen. Es besteht also nach wie vor für den beratungsuchenden Industriellen nicht die Möglichkeit, sich an sachkundiger Stelle Rat und Hilfe zu holen, da ihm keine Organe für eine derartige Beratung bekannt sind.

Nur auf dem Gebiete des Patentwesens war es bisher möglich, in einwandfreier Weise Informationen zu erhalten; die in der Liste des Patentamts eingetragenen Patentanwälte bieten infolge amtlicher Kontrolle eine Gewähr für eine objektive und unparteiische Beratung in Patent- und Musterschutzangelegenheiten. — Die vereinzelt in Deutschland arbeitenden beratenden Ingenieure für technisch-wirtschaftliche Fragen aber, die sich auch fallweise Organisationsanwälte nennen, sind der großen Menge der Industriellen in der Mehrzahl der Fälle gänzlich unbekannt. Brauchen die Industriellen nun in Streitfällen Beratung, dann suchen sie Fachleute — meist Techniker mit langjähriger Spezialerfahrung auf dem bestimmten Gebiete — auf, die aber meist einen großen Fehler haben: so vorzügliche technische Fachleute sie auch sein mögen, es fehlt ihnen in der Regel jede kaufmännische und jede wirtschaftliche Allgemeinbildung, die sie befähigt, Gutachterrollen dann mit Erfolg zu spielen, wenn es sich nicht um rein technische Fragen handelt. — Kommen Fragen über Ertragsfähigkeit, Kalkulation, Organisation, sowie kaufmännische Fragen und andere im Wirtschaftsleben unserer Tage unvermeidliche Faktoren hinzu, dann versagen diese Fachleute fast immer.

Es gäbe nun einen einfachen Ausweg, der jedem Industriellen sofort einen beratenden Ingenieur zu nennen gestatten würde, und der wäre: jedes Fachblatt einer bestimmten Branche müßte sich die Aufgabe stellen, die geeigneten Experten rein technischer, sowie technisch-wirtschaftlicher Art ausfindig zu machen und sie dem Anfragenden zur Kenntnis zu bringen, gleichgültig ob er Leser, Abonnent oder Mitglied der angeschlossenen Vereine ist, die das Blatt herausgeben oder subventionieren. — In der Mehrzahl der Fälle kennt auch ein gutes Fachblatt derartige Fachleute, und es ist z. B. eine stehende Erscheinung, daß der große Verein Deutscher Ingenieure der Mehrzahl der deutschen Gerichtsstellen innerhalb des Reichs, den Handelskammern und anderen Korporationen auf Wunsch die ihm bekannten Fachleute einer bestimmten Spezialbranche nennt. Auch andere große Fachvereine, der Elektrotechnische Verein, der Verein Deutscher Chemiker, der Verein Deutscher Eisenhüttenleute u. a. führen derartige Listen, in welchen in der Mehrzahl der Fälle die hervorragendsten Vertreter eines Faches zu finden sein werden.

Leider wendet sich nun nur der geringste Teil der Industriellen an derartige Verbände bezw. an die Redaktion der von diesen Gesellschaften herausgegebenen erstklassigen Fachzeitschriften; in strittigen Fällen ist es Sache des Rechtsbeistandes des betreffenden Industriellen, den geeigneten Fachmann ausfindig zu machen, und der ist nach Ansicht des Juristen der im Adreßbuch seines Bezirks namhaft gemachte gerichtlich vereidigte Sachverständige. Nun gibt es in Deutschland leider zurzeit nur gerichtlich vereidigte Sachverständige eines bestimmten Spezialfaches und zwar nur mit Rücksicht auf seine rein technische Qualifikation; vereidigte Sachverständige für Fabrikorganisation, Selbstkostenberechnung, Rentabilität und für technisch-wirtschaftliche Fragen gibt es wohl im Nachbarstaate Oesterreich, aber nicht bei uns im Deutschen Reiche — sehr oft zum Schaden der interessierten industriellen Kreise. — Auch haben die vorerwähnten Fachvereine wohl die Freundlichkeit, auf Anfragen bestimmte Fachleute namhaft zu machen; sie weisen in ihren Publika-

tionen aber an keiner Stelle darauf hin, daß ihre Mitglieder in jedem Bedarfsfalle auch Rat und Auskunft bei ihnen erhalten könnten. Daher wird von Mitgliedern selbst weit weniger Gebrauch von dieser Auskunftseinholung gemacht als von Gerichtsstellen und Handelskammern, die, wenn sie keine geeigneten Sachverständigen für einzelne schwierige Fälle und für bestimmte Spezialgebiete wissen, sich an die großen technischen Vereine wenden, aber auch nur in diesem Falle, wo sie in ihren Registern keinen geeigneten Fachmann finden können. — Daß daher von amtlichen Stellen mancher ungeeignete Fachmann als Sachverständiger und Experte vorgeschlagen wird, ist dem wiederholt in Prozesse verwickelt gewesenen Industriellen eine bekannte Erscheinung.

Es bleibt daher die Tagespresse als einziges Organ, welches die berufenste Instanz wäre, die neue Art von technisch-wirtschaftlichen Sachverständigen in ihrer Wichtigkeit für die Volkswirtschaft eines Landes vor Augen zu führen; dann würde auch die technische Presse nicht zurückstehen wollen und den bisherigen verfehlten Standpunkt aufgeben, daß es nicht angängig sei, für einzelne ihrer Mitglieder Reklame zu machen, indem sie auf einen neuen Berufszweig von eminenter Wichtigkeit hinweist. — Wenn auch viele Bücherrevisoren sich in wirtschaftlichen Fragen mit technischem Einschlag für kompetent halten, so ist das ein Ueberschreiten ihrer Kompetenz, das in den meisten Fällen sehr unliebsame Folgen für sie haben kann.

Die Gerichtsstellen, welche für die Vereidigung von Sachverständigen in Frage kommen, verkennen infolge mangelnden Ueberblicks der leitenden Organe in wirtschaftlichen Fragen die Wichtigkeit der Vereidigung besonderer Sachverständiger für die vorgenannten Fragen der Fabrikorganisation und des Selbstkostenwesens; von dieser Seite also ist eine Besserung ebensowenig zu erwarten, wie von den großen wirtschaftlichen Verbänden.

Die Mehrzahl der Beratung suchenden Industriellen braucht Experten, die die Rentabilität bestimmter Betriebe in einwandfreier Weise zu prüfen imstande sind; weniger die Rentabilität von neu zu gründenden Unternehmungen, sondern die von bereits bestehenden Objekten, bei welchen meist eine Kapitalsbeteiligung oder ein Ankauf in Frage kommt.

Allerdings erfordert eine materielle Prüfung Fachleute, die im praktischen und gewerblichen Leben Erfahrungen gesammelt haben und in der Lage sind, jeden erdenklichen Geschäftsbetrieb zu erfassen und zu kritisieren. Doch genügt die Konstatierung der vorliegenden Verhältnisse allein nicht; an die Diagnose muß sich die Therapie sinngemäß angliedern, um eine entsprechende Remedur zu schaffen. Dadurch ist die hohe Aufgabe des Revisors — in kurzer Zeit mit kritischem Blick die bestehenden Mängel und Uebelstände zu erkennen und Vorschläge zu deren Eliminierung zu machen — genügend charakterisiert.

Wenn die Tagespresse sich mehr als bisher den betriebswirtschaftlichen Fragen interessiert zuwenden würde und neben rein kaufmännischen, sowie Handelsfragen und rein technischen Arbeitsverfahren auch Fragen der Fabrikorganisation und Fabrikverwaltung laufend in ihren Spalten besprechen würde, dann käme das große Publikum wohl in die Lage, die Tätigkeit des neuen Experten — des Wirtschaftsanwalts — rasch zu erfassen. Unsere Volkswirtschaft würde dann vor manchem Schaden bewahrt bleiben.

C. M. Lewin.

Künstliche Schappeseide. Unter der Firma „Société Franco-Suisse des Textiles Chimiques" hat sich in Paris eine Gesellschaft zur Fabrikation von Kunst-Schappeseide nach dem Verfahren von Girard-Lyon gebildet.

Einfuhr von Kämmen nach Rußland. (Bericht des österr. Generalkonsulats.) Eine große Firma in Riga hat in der Fabrikation von Hartgummikämmen so große Fortschritte gemacht, daß der Import ausländischer Ware fast aufgehört hat. Die billigen Sorten von Zelloluidkämmen werden in Russisch-Polen erzeugt, die feineren Sachen, wie Damenputz- und Steckkämme, werden nach wie vor aus Frankreich und Deutschland bezogen. Vielfach bestellen die Kurzwarengroßisten auch die metallenen Auflagen (Ornamente) aus Deutschland und dekorieren damit die russischen Damenaufputzkämme. Von Hornkämmen wird rohe Bauernware hausindustriell im Inland in großen Mengen hergestellt, die feineren Qualitäten aus Deutschland und Frankreich bezogen. Auch der Bedarf von Galalithkämmen, der jedoch zurückgegangen ist, wird aus Deutschland gedeckt.

Die Deutsche Zelluloidfabrik in Eilenburg-Leipzig schreibt: Das abgelaufene Geschäftsjahr war im allgemeinen zufriedenstellend. Die wirtschaftliche Abschwächung, die sich auf allen Gebieten bemerkbar macht, ist bei uns bisher noch nicht in die Erscheinung getreten. Wir verteilten 15 Prozent Dividende bei ansehnlichen Extraabschreibungen. Der sich einschließlich des Vortrages ergebende Reingewinn von 766052 M. (i. V. 651188 M.) kommt zu folgender Verwendung: 187500 M. = 15 Prozent Dividende, 130183 (109129) M. Tantiemen an Aufsichtsrat und Vorstand und Gratifikation an Beamte und Arbeiter, 325000 (225000) M. Extraabschreibungen auf Maschinen und einen Vortrag von 123369 M. auf das neue Jahr 1913/14.

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und Entscheidungen in Deutschland. Tarifnummer 946. Zellhorn-Spielbälle. Zollsatz 10 Mk. für einen Doppelzentner. Es sind drei verschiedene Muster vorgelegt. Alle drei Muster stellen sich als kleine runde, aus zwei zusammengeklebten Hälften bestehende Spielbälle aus Zellhorn dar. Im innern der Bälle befinden sich einige Schrotkörnchen, die bei jeder Bewegung ein rasselndes Geräusch verursachen. Muster 1 ist einfarbig und undurchsichtig. Muster 2 ist gleichfalls undurchsichtig und auf der einen Hälfte mehrfarbig gestreift, auf der anderen, einfarbigen Hälfte mit einem Reklameaufdruck eines ausländischen Geschäftshauses versehen. Muster 3 ist durchsichtig und mehrfarbig gestreift. Außer den Körnchen befindet sich im Innern dieses Balles ein in der Richtung der Kugelachse eingeklebter, sichtbarer Papierstreifen, der gleichfalls einen Reklameaufdruck trägt. Nach dem Gutachten eines Sachverständigen ist die Verwendbarkeit der einfarbigen Bälle als sogenannte Schwimmerkugeln zwar nicht ausgeschlossen, immerhin deute aber das Vorhandensein der im Innern befindlichen Körnchen darauf hin, daß es sich nur um Kinderspielzeug handele. Der Reklameaufdruck kommt für die Zollbehandlung als Kinderspielzeug keine Bedeutung zu. Zellhorn-Spielbälle von Beschaffenheit der drei Muster sind hiernach als Kinderspielzeug zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Bälle" Ziffer 8 und Stichwort „Kinderspielzeug". Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 408. Gewebe aus Baumwollengespinsten und Kunstseide. Zollsatz 1000 Mk. für den Doppelzentner. Gewebe mit undichter Kette aus Kunstseidenfäden; der Einschlag kehrt immer erst in Abständen von 10 cm wieder und bildet abwechselnd einen und zwei durch einen schmalen Zwischenraum getrennte Streifen. Das Gewebe wiegt auf einen Quadratmeter mehr als 20 g. Es soll in einzelne Fransen zerschnitten und zur Herstellung von künstlichen Reiherfedern verwendet werden. Die Ware ist als ein nicht besonders genanntes undichtes Gewebe teilweise aus Kunstseide zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gewebe" Ziffer 1 g. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Tarifnummer 640. Schirmgriffe aus Holz mit eingelegten Galalithplättchen. Zollsatz 200 Mk. für einen Doppelzentner. Die Schirmgriffe bestehen aus rundem, gebogenem, gefärbtem und poliertem Holze. Sie sind 16 cm lang und an dem geradlinig verlaufenden Ende mit einer Ausbohrung zur Aufnahme des Schirmstockes versehen. An dem umgebogenen Ende sind die Griffe abgeplattet und etwas verbreitert. Auf der so gebildeten Fläche sind drei Streifen aus unedlem Metall von 3,5 und 4,5 cm Länge und drei runde Galalithplättchen von je 7,5 mm Durchmesser und 2 mm Dicke eingelegt. Durch die an auffallender Stelle lediglich zur Verzierung eingelegten drei Galalithplättchen wird das Aussehen der Schirmgriffe wesentlich gehoben. Die Plättchen können daher als eine für die Zollbehandlung außer Betracht bleibende Ausschmückung von nur ganz unwesentlicher Ausdehnung im Sinne der Vorbemerkung 11b des Warenverzeichnisses nicht angesehen werden. Die Schirmgriffe sind deshalb, da die Galalithplättchen höher belegte Waren nicht nachahmen sollen, als Waren teilweise aus Galalith zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Galalith usw." und Stichwort „Zellhornwaren", sowie Anmerkung dazu. Herstellungsland ist Oesterreich.

Tarifnummer 505. Berkobatist (Oelskin). Zollsatz 30 Mk. für einen Doppelzentner. Die mit Berkobatist (Oelskin) bezeichnete Probe besteht in einem feinen, mit Oelfirnis getränkten, wasserdichten baumwollenen Gewebe, das wegen seines rauhen Griffes und Aussehens als Wachsmusselin nicht in Betracht kommt. Das Gewebe ist als anderes als grobes, durch Tränken mit Oelfirnis wasserdicht gemachtes Gewebe zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gewebe" Ziffer 7b und Anmerkung zu 7b. Die Ware soll zur Herstellung von wasserdichten Kleidungsstücken, Regenmänteln etc. Verwendung finden. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Tarifnummer 705. Geformte Eternitplatten. Zollsatz 24 Mk. für einen Doppelzentner. Die vorgelegten Warenproben sind etwa 27 cm lange, 15 cm breite und 0,5 cm dicke graue Platten, die durch Biegen etwa die Form eines Halbzylinders erhalten haben. Nach dem Gutachten der Großherzoglich Badischen Chemisch-Technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe besteht die Ware aus etwa 20 Prozent Asbest und 80 Prozent Zement. Die Asbestfasern sind in so erheblicher Menge vorhanden, daß sie für den Verwendungszweck von ausschlaggebender Bedeutung (Feuersicherheit) sind und die Eigenschaft der Platten als Asbestware bestimmen. Durch das Biegen werden die im übrigen rechtwinklig beschnittenen Platten zu geformten Platten. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Asbestzementplatten" und Stichwort „Asbestwaren" Ziffer 1 Absatz 2. Die Ware soll als Dachfirstziegel, Dachrinnen und Dunströhren Verwendung finden. Herstellungsland ist die Schweiz. J. B.

Technische Notizen.

Mimeographen-Papier. Vervielfältigungen mit Hilfe des Mimeographen sind gekennzeichnet durch den Gebrauch von gestrichenem oder getränktem Papier, welches mit Hilfe einer Spitze oder unter dem Druck von Schreibmaschinentypen durchlocht wird. Um von der Schrift einen Abklatsch zu erhalten, wird mit Hilfe einer Einfärbwalze Farbe durch die Löcher des Papiers gepreßt. Mimeographen-Papiere haben oft den Mangel, daß sie zu spröde sind und leicht reißen. Die dabei entstehenden Risse haben Flecke in den Abzügen zur Folge. Außerdem ist es infolge der harten Oberfläche spröder Papiere schwer, zarte Handschriften oder Zeichnungen zu

vervielfältigen, überdies lassen sich von solchem Papier nur wenige Abzüge herstellen.

Der Stoff, womit das Rohpapier gestrichen wird, besteht aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen mit Ozokerit, Olein oder Palmitin. Ein Beispiel einer Streichmasse ist:

1250 Teile gesättigter Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n+2}$ von $C_{17}H_{36}$ bis $C_{28}H_{58}$
55 „ Ozokerit
32½ „ Olein $C_3H_5 (C_{18}H_{33}O_2)_3$
12½ „ Palmitin $C_3H_5 (C_{16}H_{31}O_2)_3$

Träger der Streichmasse ist ein leichtes Zellstoffpapier, so rein und gleichmäßig wie möglich gearbeitet, ungefähr 12 g auf den qm schwer. Dieses Rohpapier wird auf eine Metallplatte gelegt, die auf ungefähr 100° C. erwärmt ist. Die Streichmasse wird geschmolzen und mit einem weichen Schwamm oder mit Flanell auf die Fläche des Papiers aufgetragen. Man bestreicht das Papier in dieser Weise auf der Seite, die nicht beschrieben werden soll. Die geschmolzene Masse dringt in die Poren des Zellstoffpapiers und auch in die Poren der Zellen, aus welchen es besteht, durchdringt also das Papier vollständig und gleichmäßig. In Berührung mit der heißen Platte entsteht auf dieser Seite ein vollkommener Hochglanz. Die so hergestellte Streichmasse macht es möglich, daß die Abklatsche aus feinen, scheinbar lückenlosen Schriftzügen bestehen. Selbst beim Abziehen sehr zahlreicher Kopien wird dieses Papier nicht unbrauchbar, weil es keine Sprünge bekommt, selbst wenn es ohne Sorgfalt behandelt wird. (The Paper Maker.)

Faktis Zur Gewinnung von Faktis wird fettes Oel für sich im rohen oder gekochten und geblasenen Zustand und unter Zusatz von Mineralöl, Paraffin, verschiedenen Pechen, Harzen usw. durch Kochen mit Schwefel oder mit Chlorschwefel in der Kälte behandelt. Den Bedarf an diesem Kautschuksurrogat decken die bestehenden Fabriken reichlich. Es bestehen im Ausland die großen Fabriken in England und Frankreich; in Deutschland fabrizieren drei große und daneben eine Anzahl kleinerer Werke. Ferner stellen für spezielle Zwecke die Kautschukwarenfabriken sich den Faktis selbst her. Lohnend ist die Fabrikation immerhin noch; sie stößt aber vielfach auf Schwierigkeiten, vor allen Dingen wegen des den Konjunkturen unterworfenen Einkaufs des Hauptausgangmaterials, der fetten Oele. — Die Verkaufspreise des Produkts sind verschieden, gehen aber selbst bei besonderen Spezialprodukten kaum über 1 Mk. pro kg hinaus; die untere Grenze ist 50 Pf. und sogar weniger, je nach dem Zusatz von billigen Fremdkörpern. Das Material wird in großem Maßstab zur Fabrikation von Radiergummi-Ersatzprodukten, für Polsterzwecke, Pelotten usw. verwendet. Der in Frage kommende Absatz ist groß. Die Kautschukwarenindustrie wird immer Faktis gebrauchen, aber bei billigeren Kautschukpreisen ist kaum anzunehmen, daß der Faktiskonsum sich noch nennenswert steigern läßt, zumal die Verwendung der Fette für allgemeine industrielle Zwecke die Preise für das Ausgangsmaterial in absehbarer Zeit noch steigern dürfte. (Techn. Rundschau.)

Patentliſten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12o. A. 23 352. Verfahren zur Darstellung von Zelluloseestern; Zus. z. Anm. A. 21 107. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow. 15. 1. 13.

12o. B. 70 373. Verfahren zur Darstellung harziger Produkte. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 24. 1. 13.

12o. H. 57 941. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseazetat. Dr. Rudolf Hömberg, Charlottenburg. 28. V. 12.

22i. P. 31 490. Verfahren zur Herstellung eines wasserunlöslichen Kleb- und Imprägnierstoffes durch Eindampfen von mit Kalk versetzter Sulfitablauge unter Zusatz von Mineralöl. Emil Pollacsek, Spezia, San Bartolomeo. 10. IX 13. (Oesterreich 16. IX. 12 für Anspruch 1.)

77h. W. 41 361. Gummierter Stoff, insbesondere für Luftfahrzeuge. Dr. Richard Weil, Hannover. 16. I. 13.

77h. P. 30 123. Aluminisierter Ballonstoff. Benjamin Dawson Porritt und The North British Rubber Company Limited, Fountainbridge, Edinburg, Schottl. 10. 1. 3.

12o. G. 36 492. Verfahren zur Darstellung von zur Ueberführung in Kautschuk oder kautschukartige Massen geeigneten Kohlenwasserstoffen; Zus. z. Pat. 249 947. Dr. Kurt Gottlob, Vohwinkel b. Elberfeld 13. IV. 12. Priorität aus der Anmeldung in Oesterreich vom 17. V. 11. anerkannt.

22h. St. 18 892. Verfahren zur Herstellung von Lackmischungen. Standard Varnish Works, Port Richmond, Neuyork, V. St. A. 6. IX. 13. (V. St. A. 4. XI. 12.)

38h. W. 42 555. Verfahren zum Imprägnieren von Holz. Max Wassermann, Köln-Kalk. 26. 6. 13.

39b. C. 22 824. Verfahren zur Herstellung hartgummiähnlicher Massen. Louis Collardon, Glen Lyn, Hanwell, Middlesex, Engl. 20. I. 13.

39b. H. 63 167. Verfahren zur Herstellung fester, plastischer Massen. Karl Hagendorf, Baufelde b. Fredersdorf a. Ostb. u. Dr. Adolf Breslauer, Berlin-Halensee. 28. VII 13.

Erteilungen:

8a. 270 571. Schleuder zum Färben, Bleichen, Waschen, Nitrieren usw., insbesondere von Textilgut; Zus. z. Pat. 260 177. Gebr. Heine, Viersen, Rhld., und Färbereien vorm. Jos. Schetty Söhne, A.-G., Basel. 16. X. 12

12o. 270 485. Verfahren zur Gewinnung von niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen aus Terpentinöl oder rohem Terpentin. Arthur Heinemann, London. 23. I. 13.

22g. 270 580. Verfahren zur Reinigung bezw. Auffrischung von Gegenständen aus Zelluloid, Azetylzellulosemassen u. dgl. Adolf Püschel, Leitmeritz, Böhmen. 1. VIII. 3. (Oesterreich 20. I. 13.)

39b. 270 314. Verfahren zur Herstellung von dichtschließenden Ueberzügen. Viscose Development Company Limited, Yembroke. 21. II. 11.

12o. 270 617. Vorrichtung zur Herstellung von Alkalizellulose. La Soie Artificielle, Société Anonyme Française, Paris. 2. IV. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callway, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. März 1914 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.-, Ausl. M. 22.-, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ¤ Zusend. f. d. Redakt. an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bez. sow. für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW 2, Paul Heyse-Str. 26. | 4. Jahrgang Nr. 5

Die Viskosität der Kampfer-Alkohollösungen von Nitrozellulose.

Von **Dr. H. Nishida**, Chefchemiker von „The Nippon Celluloid and Artificial Silk Co. Ltd." in Aboshi, Japan.[1])

Die Viskosität von Nitrozelluloselösungen in Aether-Alkohol wurde von verschiedenen Autoren wiederholt untersucht, über die von Lösungen in Kampher-Alkoholmischungen wurde bisher aber noch sehr wenig veröffentlicht, und doch ist gerade das Verhalten dieser Lösungen wichtig für die Fabrikation von Zelluloid. Ich habe in diesem Gebiet zwei Jahre gearbeitet und veröffentliche hier meine Resultate, die mit denen für Lösungen von Nitrozellulose in Azeton oder Aether-Alkohol nicht immer übereinstimmen.

Dr. H. Schwarz, der zwei Jahre in unserer Fabrik zu Aboshi arbeitete, gebrauchte für seine Viskositätsbestimmungen[2]) die Kugelfallmethode und zwar in ziemlich dichten Lösungen. Die Lösung wurde in einen Zylinder gefüllt und die Zeit abgelesen, die eine Kugel, nachdem man sie hineinfallen ließ, für eine bestimmte Weglänge gebrauchte. Nach Barthélemey in „Le Caoutchouc et le Guttapercha", April 1913, wird der Zähigkeitskoeffizient m durch die Formel

$$m = \frac{P}{6\pi a v} \cdot \left(1 - e^{\frac{-kt}{M}}\right)$$

(P Fallkraft der Kugel, a Radius, v Geschwindigkeit, M Auftrieb der Kugel, $k = 6\pi \cdot a$ mal Kugelmasse) nicht ganz zuverlässig ausgedrückt. Die Methode erfordert besondere Vorsichtsmaßregeln, so daß die Kugel immer dieselbe Fallkraft hat, was durch blosses Fallenlassen aus der Hand von einer bestimmten Höhe nicht zu erreichen ist, ferner daß die Kugel immer denselben Weg durch die Lösung nimmt und nicht etwa an der Wand entlang fällt, endlich, daß sie vollkommen rund und von ganz gleichmäßiger innerer Struktur ist. Dies alles steht einer wissenschaftlich exakten Verwertung der Kugelfallmethode entgegen. In dieser Erwägung zog ich von allen Viskosimetern das Englersche vor, und zwar ein mit D. R. P. 3133 bezeichnetes, das 51,4 Sekunden für 200 ccm destilliertes Wasser bei 20° C gebrauchte.

6 Gramm Nitrozellulose wurden in 300 ccm einer 36%igen Kampfer-Alkohollösung in einem konischen Becher aufgelöst, gut umgerührt und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde die Viskosität bei 20° C bestimmt und mit der von destilliertem Wasser verglichen.

1. Viskosität einer erhitzten Nitrozellulose und Einfluß freier Säure.

Nitrozellulose wurde erhitzt	Freie Säure in % als HNO_3	Viskosität
gar nicht	0,042	4,8
2 Stunden bei 45° C.	0,042	4,8
2 „ „ 46 „	0,043	4,7
2 „ „ 47 „	0,045	4,1
2 „ „ 48 „	0,069	4,0
2 „ „ 49 „	0,070	4,0
2 „ „ 50 „	0,072	3,6
2 „ „ 55 „	0,075	3,6
2 „ „ 60 „	0,105	3,6
2 „ „ 65 „	0,669	3,4
2 „ „ 70 „	1,530	3,0

Freie HNO_3 hinzugegeben in % der Nitrozellulose	Viskosität
0,0	10,7
0,5	9,8
1,0	9,0
1,5	8,8
2,0	8,7
2,5	8,5
3,0	8,2
3,5	7,9
4,0	7,3

2. Einfluß des Zusatzes von organischen Basen.

Im allgemeinen wirken organische Basen als Stabilisatoren und erhöhen die Viskosität. Es ergab sich bei folgenden Zusätzen, deren Prozente sich auf die Menge der Nitrozellulose beziehen:

Harnstoff:	Zusatz	Viskosität
	0,0 %	5,1
	0,83 „	5,4
	1,66 „	6,0
	3,32 „	6,2
	5,91 „	6,3
	6,57 „	6,4

Der Zuwachs der Viskosität erfolgt sehr rasch bis zu einem Zusatz von 3,32%, während er von da ab langsam wird.

[1]) Uebersetzt von Hans Boerner.

[2]) Vgl. diese Zeitschrift 1913, S. 135.

Diplenylamin (und Nitrozellulose aus mercer. Baumwolle):

Zusatz	Viskosität
0,0 %	40,5
1,66 „	42,6
4,98 „	46,4
9,96 „	50,2

Azetanilid:

Zusatz	Viskosität
0,0 %	20,0
1,66 „	20,4
4,98 „	20,4
9,96 „	20,6

Benzidin: (färbt braun)

Zusatz	Viskosität
0,0 %	21,2
1,66 „	21,6
4,98 „	21,8
9,96 „	21,2 (?)

Der Einfluß des Harnstoffes ist durch eine Kurve in Fig. 1 dargestellt.

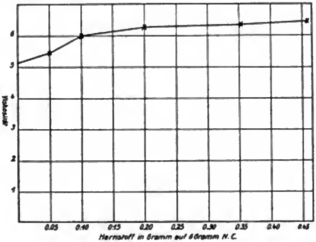


Fig. 1.

3. Einfluß der Lösungsmittel von Nitrozellulose.

Die gewöhnlichen Lösungsmittel wirken verdünnend oder bringen ein Kolloid zu vollständiger Lösung, verringern daher die Viskosität. Die Zusätze sind in ccm, bezogen auf 300 ccm kolloidaler Lösung, angegeben

Azeton:

Zusatz	Viskosität
0 ccm	5,2
1 „	5,0
3 „	4,7
7 „	4,36

Triazetin:

Zusatz	Viskosität
0 ccm	4,86
0,5 „	3,92
1,0 „	3,92
1,5 „	3,84

Methylalkohol:

Zusatz	Viskosität
0 ccm	5,04
1 „	5,00
3 „	4,96
6 „	4,88

Natriumsulfid, gesättigte Lösung:

Zusatz	Viskosität
0 ccm	4,42
1 „	4,32
3 „	3,17
6 „	1,92

Der Einfluß des **Kampfers** oder **Kampferersatzes** vermehrt die Viskosität, was mir zu beweisen scheint, daß Zelluloid ein Kolloid ist, das durch innige Mischung von Nitrozellulose mit Kampfer oder dessen Surrogaten erhalten wurde.

Konzentration der Kampfer-Alkohollösung	Viskosität bei % gelöster Nitrozellulose 1%	2%	3%	4%
43%	1,9	3,8	13,5	37,7
30 „	1,6	3,7	11,5	36,8
20 „	1,6	3,8	12,0	37,3
10 „	1,5	3,9	11,6	36,4

Direkter Zusatz von Kampfer (in g auf 6 g Nitrozellulose):

Zusatz	Viskosität
0,0 g	4,6
0,5 „	4,6
1,0 „	4,7
1,5 „	4,8

Ebenso von **Kampferersatz**. I. „Mannol". II. „Centralit".

Zusatz	Viskosität I.	II.
0,0 %	4,0	4,07
1,66 „	4,40	4,38
4,98 „	4,55	4,30
9,96 „	4,52	4,35
18,26 „	4,65	4,35
34,96 „	4,77	4,50

Die Wirkung des **Azetonzusatzes** ist in Fig. 2 graphisch dargestellt.

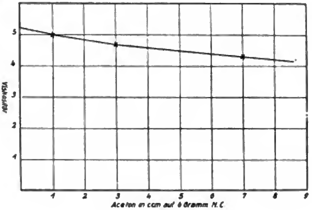


Fig. 2.

4. Einfluß der Temperatur.

Erhöhung der Temperatur setzt die Viskosität merklich herab, wie sich auch aus **Schroeders** Untersuchungen über Gelatinelösungen und aus **Schwarzs** Arbeiten über Nitrozellulose ergibt.

Muster 1. **Nitrozellulose aus ungebleichter mercer. Baumwolle.**

°C.	19	21	22	23	28	30	50
Viskosität	51,5	48,1	46,4	43,1	41,7	34,9	20,5

Muster 2. **Nitrozellulose aus gebleichter mercer. Baumwolle.**

°C.	3	4	9	14	17,5	22	23	25	29,5	38	43	58
Viskosität	10,8	10,0	5,8	5,5	4,6	4,0	3,7	3,8(?)	3,4	2,6	2,0	1,6

Die graphische Darstellung befindet sich in Fig. 3.

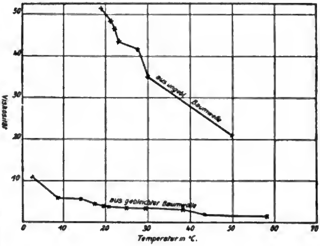


Fig. 3.

5. Wirkung des Umrührens.

Das Umrühren ebenso wie die Durchleitung eines elektrischen Stromes beeinflußt die molekulare Struktur eines Kolloids und erhöht in unserm Fall die Viskosität.

	Viskosität
ursprünglich	4,75
nach 5 Minuten Umrühren und 10 Minuten Stehenlassen	5,32
„ 10 „ „ „ 10 „ „	5,48
„ 15 „ „ „ 10 „ „	6,00
„ 20 „ „ „ 10 „ „	6,50

Diese Wirkung wird oft beobachtet, wenn man den Zelluloidteig in einer geschlossenen Mischmaschine knetet.

Einen Strom von 5 Volt 10 Ampère leitete man mit Elektroden aus Platinfolie bei 25° C. hindurch.

Stromdauer	Viskosität
0 Stunden	5,2
1 „	6,5
2 „	9,7
4 „	11,8

6. Wirkung von neutralen Salzen.

Im allgemeinen entsprechen die Wirkungen denen, die Schroeder in seinen Untersuchungen über Gelatinelösungen ermittelte. Die Zusätze an Salzen sind in % der Menge Nitrozellulose angegeben.

a) Sulfate:

Zusatz an Salz	Viskosität bei Natriumsulfat	Ammonsulfat	Ferrosulfat
0,0%	4,40	4,40	4,43
1,7 „	4,70	4,46	4,60
5,0 „	5,00	4,84	5,07
10,0 „	5,20	5,10	5,32
18,3 „	—	5,00	5,73
35 „	—	—	6,10

Zusatz an Salz	Kupfersulfat
0,0%	4,45
1,7 „	4,37
5,0 „	4,21
10,0 „	4,31
18,3 „	4,16
35,0 „	4,02

b) Chloride beeinflussen die Viskosität ziemlich wenig.

Zusatz in %	Viskosität bei Zusatz von Natriumchlorid	Kalziumchlorid	Ammonchlorid
0,0%	4,5	4,4	4,4
1,7 „	—	4,7	4,5
3,3 „	4,3	—	—
5,0 „	—	4,9	4,7
8,3 „	4,0	—	—
10,0 „	—	5,0	4,8
16,6 „	nicht ganz löslich	—	—
18,3 „	—	5,0	nicht löslich
35,0 „	—	5,1	—

Zusatz in %	Ferrochlorid	Ferrichlorid
0,0%	4,48	4,41
1,7 „	4,85	4,77
5,0 „	4,83	4,86
10,0 „	5,05	5,16
18,3 „	5,15	4,90
35,0 „	5,44	5,00

Zusatz in %	Kaliumchlorid	Magnesiumchlorid	Stannochlorid
0,0%	4,40	4,40	4,40
1,7 „	4,45	—	4,71
3,3 „	—	4,41	—
5,0 „	4,42	—	4,78
6,6 „	—	4,17	—
10,0 „	4,40	—	4,56
11,3 „	—	4,36	—
18,3 „	4,59	—	4,45
35,0 „	4,45	—	4,34

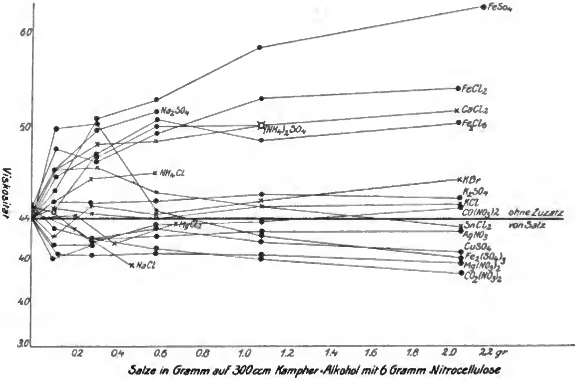


Fig. 4.

Zusatz an Salz	Kaliumsulfat	Ferrisulfat
0,0 %	4,40	4,40
1,70 „	4,51	5,02
5,0 „	4,48	5,02
10,0 „	4,50	4,43
18,3 „	4,51	4,21
35,0 „	4,52	4,01

Während diese Resultate sich als unregelmäßig erweisen, die drei erstgenannten Salze aber die Viskosität erhöhen, wird diese durch Kupfersulfat herabgesetzt.

c) Nitrate setzen im allgemeinen die Viskosität herab, und zwar zeigt Uraniumnitrat die regelmäßigsten Resultate.

Zusatz in %	Viskosität bei Zusatz von Kobaltnitrat	Silbernitrat	Magnesiumnitrat
0,0%	4,40	4,42	4,40
1,7 „	4,20	4,00	4,10
5,0 „	4,20	4,25	4,17
10,0 „	4,36	4,27	4,15
18,3 „	4,38	4,27	4,12
35,0 „	4,46	4,33	4,09

Zusatz in %	Uraniumsulfat
0,0%	4,48
1,7 „	4,42
5,0 „	4,28
10,0 „	4,08
18,3 „	4,01
35 „	3,94

Daraus geht also hervor, daß Sulfate im allgemeinen die Viskosität erhöhen, Ferrisulfat dagegen in Mengen von mehr als 10% und Kupfersulfat in jeder Menge sie erniedrigen. Stannochlorid in Mengen von mehr als 10%, Chlorkalzium und Salmiak erhöhen sie, alle anderen Chloride sezten sie herab, und dasselbe gilt von allen Nitraten. Wir haben also für die Anionen die Kette $SO_4 > Cl > NO_3$ und für Kationen, wenn wir die Zusätze von 10% zu Grunde legen:

bei SO_4: $Fe_3 > Na > NH_4 > K > Cu > Fe_2$
„ Cl: $Fe_3 > Fe_2 > Ca > NH_4 > Sn > K > Mg > Na$
„ NO_3: $Co > Ag > Ur > Mg$.

Wegen geringer Löslichkeit solcher Salze in Alkohol ist es schwierig, mehr Kationen mit einander zu vergleichen. Doch ergab sich, im Gegensatz zu Schröders Untersuchungen Wasser-Gelatinelösungen, daß in unserem Fall die Reihenfolge $NH_4 > K > Mg$ besteht. Besonders Eisen zeigt einen bemerkenswerten Unterschied in seiner Wirksamkeit, wenn der Zusatz mehr als 5% beträgt, und das zweiwertige rangiert immer vor dem dreiwertigen. Den Verlauf der Resultate stellen die Kurven in Fig. 4 dar.

7. Einfluß des Stehenlassens.

Im Gegensatz zu den Arbeiten von Dr. Schwarz ergaben meine Resultate, daß Stehenlassen die Viskosität nur in geringem Maße beeinflußt, vorausgesetzt, daß man Verflüchtigung des Lösungsmittels vollkommen verhindert. Ich habe die drei Proben an einem dunkeln Ort in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt und ihre Viskosität nach verschiedenen Zeitintervallen gemessen.

Zeit der Messung	Viskosität von Probe Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Sofort nach der Auflösung	4,55	4,29	2,50
Nach 30 Minuten	3,65	4,10	2,54
„ 1 Stunde	3,67	4,04	2,55
„ 2 „	3,71	4,04	2,59
„ 3 „	3,75	4,01	2,59
„ 5 „	3,74	4,00	2,59
„ 7 „	3,78	4,11	2,67
„ 10 „	3,80	4,10	2,78
„ 12 „	—	—	2,78
„ 24 „	3,73	4,30	2,80
„ 2 Tagen	3,69	4,16	2,80
„ 3 „	3,76	4,22	2,73
„ 7 „	3,71	4,22	2,78
„ 2 Wochen	3,77	4,25	2,78

Diese Zahlen besagen, daß nach dem Verlauf einer gewissen Zeit die Viskosität von da ab konstant bleibt, das heißt, die Molekularstruktur ist von da ab stabil. In den obigen Zahlen weisen die beiden ersten Proben in der ersten halben Stunde eine beachtenswerte Veränderung der Viskosität auf. Die dritte Probe änderte ihre Viskosität 17 Stunden lang und blieb von da ab konstant. Diese Erscheinung zeigt sich sogar bei Azetonlösungen der Nitrozellulose.

Zeitdauer	Viskosität bei 2%iger Lösung	4%iger Lösung und 36%iger Kampfer Alkohollösung
10 Tage	1,259	13,442
1 Monat	1,246	14,114
2 „	1,116	14,057
3 „	1,102	13,986

Die Viskosität bleibt dann, sofern kein Lösungsmittel verloren wird, für eine lange Zeit konstant. Dies steht im Widerspruch mit den Angaben von Dr. Schwarz ebenso wie mit der S-förmigen Viskositätskurve von Dr. Ostwald.

8. Einfluß des Zusatzes von Oel.

Nach den Arbeiten von Dr. Ostwald erhöht der Zusatz eines Kolloids von höherer Viskosität auch die des ursprünglichen. In unserem Fall ist diese Wirkung, wenn sie auch nicht sehr stark auftritt, ebenfalls zu erweisen.

Zusatz in %	Viskosität bei Zusatz von Rizinusöl	Bohnenöl	Yo = Oel	Kiri = Oel
0,0%	4,00	4,08	5,16	4,47
1,7 „	4,59	4,01	5,17	4,46
5,0 „	4,63	4,02	5,00	4,60
10,0 „	4,57	4,25	5,05	4,66
18,3 „	4,70	4,27	5,10	4,74
35,0 „	5,13	4,30	5,27	4,92

9. Wirkung von organischen Säuren und Phenolen.

Die Wirkung von organischen Säuren ist nicht ganz klar, indem Essigsäure sehr geringen Einfluß hat, während Oxalsäure die Viskosität sehr bedeutend erhöht und Phthalsäure sie erniedrigt. Aber im allgemeinen kann man sagen, daß aromatische Säuren die Viskosität bisweilen etwas herabsetzen, Fettsäuren dagegen sie erniedrigen. Phenole dagegen wirken beträchtlich stärker, indem sie die Viskosität vergrößern.

Zusatz in %	Viskosität bei Zusatz von Oxalsäure	Essigsäure	Citronsäure	Weinsteinsäure	Oleinsäure
0,0%	7,20	4,88	4,90	4,25	4,72
1,7 „	8,00	4,80	4,66	4,23	4,78
5,0 „	8,25	4,74	4,72	4,35	5,25
10,0 „	8,51	4,90	4,68	4,37	5,45
18,3 „	8,93	5,23	5,05	4,47	6,47
35,0 „	9,55	5,28	5,05	4,53	5,30

Zusatz in %	Phthalsäure	Salizylsäure	Tanninsäure
0,0%	4,56	3,47	4,80
1,7 „	4,46	3,65	4,98
5,0 „	4,37	3,64	4,94
10,0 „	4,35	3,62	4,78
18,3 „	4,39	3,70	4,78
35,0 „	4,35	3,70	4,90

Zusatz in %	Phenol	Pyrogallussäure	Pikrinsäure	Resorzin	β = Naphthol	α = Naphthol
0,0%	2,89	9,18	14,31	4,35	10,29	5,87
1,7 „	2,90	10,20	15,27	4,37	10,58	7,07
5,0 „	3,11	10,23	15,41	4,48	10,88	7,00
10,0 „	3,21	10,52	15,62	4,59	10,98	7,04
18,3 „	3,23	10,45	15,66	4,70	11,19	7,10
35,0 „	3,21	10,67	15,86	4,77	11,51	7,07

(Schluß folgt.)

Die Herstellung von Zelluloidkämmen.

Von Ingenieur P. Hoffmann, Zehlendorf-Mitte. (Fortsetzung.)

Damit bei derartigen Maschinen die während des Schneidens entstehende Wärme das Zelluloid nicht in unzulässiger Weise erweicht und eine Deformation der Zähne bewirkt, kühlt man die Kammplatte allgemein durch beständig auf sie geleitetes Wasser. Das gleiche Ziel erreicht W. M. Stone durch eine besondere Art der Materialführung, indem er der Kammplatte außer einer Bewegung auf die Sägen zu noch eine in Richtung des Zahnes erteilt (Amerik. Pat. Nr. 823001).

Hierbei kann ferner eine Formgebung des Grundes der Zahnlücken bewirkt werden, welche sonst in einem besonderen Arbeitsgange ausgeführt wird. Figur 5 veranschaulicht einen Schnitt durch die Maschine. Auf der Welle 12 sitzen durch Stellringe 20 getrennt die Sägen 19, welche in der Pfeilrichtung umlaufen. Auf der Grundplatte 2 ist in Führungen 27 ein Support 25 verschiebbar, der Lager 33 trägt. In diesen ruhen die Zapfen 37 einer aus den gelenkig mitein-

ander verbundenen Platten 38, 40 bestehenden Klemme für die Kammplatte A. Der eine der beiden Zapfen 37 trägt eine Scheibe mit einem Stück Schneckenradverzahnung 50, das mit einer Schnecke 51 auf einer Querwelle 52 kämmt. Diese selbst erhält durch Schnecke 54

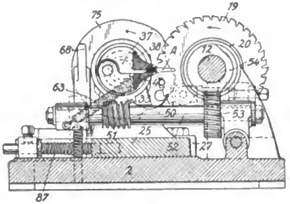


Fig 5.

und Rad 53 Antrieb von der Sägenwelle 12. Ferner sind auf den Enden beider Zapfen 37 Kurvenscheiben 75 befestigt, welche sich gegen verstellbare Rollen an den Lagern der Sägenwelle stützen und bei der Drehung der Klemme im Sinne des Pfeiles den Support 25 entgegen der Wirkung von Federn 87 verschieben. An einer der Kurvenscheiben greift eine Feder 63 an, welche die Drehung der Klemme bewirkt, solange das Schneckenradstück 50 außer Eingriff mit der Schnecke 51 ist, bis ein federnder Riegel 68 unter einen Stift faßt und die Scheibe 75 an der Weiterdrehung hindert. Die Klemme mit der

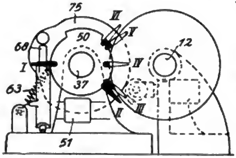


Fig. 6.



Fig. 7.

Kammplatte hat dann die Stellung I gemäß Figur 6, welche die hauptsächlichsten Stellungen der Kammplatte zeigt. Nach dem Lösen der Klemme wird eine neue Platte eingesetzt, der Riegel 68 zur Seite bewegt und der Kamm von Hand in die Stellung II gedreht, bei der das Schneckenrad 50 mit der Schnecke 51 in Eingriff kommt. Wird nunmehr die Maschine in Gang gesetzt, dann drehen sich die Sägen sowie auch die Klemme mit der Kammplatte, dies geschieht allerdings ganz wesentlich langsamer. Die Kammplatte nimmt dabei nacheinander die Stellungen III, IV, V und VI ein und wird völlig ausgeschnitten. Da aber die Entfernung der Wellen 12 und 37 entsprechend der Gestalt der Kurvenscheiben 75 verschieden ist, erhält der Kamm bei den Stellungen III, IV, V die in Figur 7 veranschaulichten Querschnitte. Bei der Stellung VI wird das Rad 50 von der Schnecke 51 frei, so daß die Feder 63 die Klemme in die Stellung I bringt.

Außer der auf diese Weise erlangten Gestaltung des Grundes der Zahnlücken ist noch eine Abrundung der Zähne selbst erforderlich. Um das zu erreichen, wird jeder Zahn abwechselnd rechts oben und links unten, sowie links oben und rechts unten mittels Feilen oder Schleifscheiben bearbeitet. Diese Arbeit, das sogenannte Franzen, wird bei der Maschine der New-York-Hamburger Gummiwaren-Compagnie (D. R. P. Nr. 14401) gleichzeitig mit dem Ausschneiden bewirkt, indem der die Zähne einzeln ausschneidenden Säge außer der Drehbewegung noch eine Schwingung um eine durch die Mitte der Zahnlücke gehende Achse erteilt wird, während der Support mit der Kammplatte vorwärts geschoben wird. Zweckmäßiger erscheint die Anordnung nach dem D. R. P Nr. 14698, von der die Fig. 8 eine Ansicht von oben zeigt. Die Säge A wird durch einen Riementrieb gedreht und ist auf einem Schlitten 1 gelagert, welcher mittels einer Kurbel 2 auf der Welle B und einer Stange 3

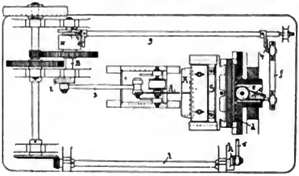


Fig. 8.

hin und her geschoben wird. Die Klemme für die Kammplatte K ist auf einem Support S befestigt, der um einen Zapfen drehbar ist, dessen Achse mit der Mittellinie der jeweils geschnittenen Zahnlücke zusammenfällt. An einem unten am Support vorgesehenen Arm greift eine Stange v an, die durch Kurbel h auf der Welle i bewegt wird und den Support zum Abrunden der Zähne in Schwingungen versetzt. Zu der Zeit, während der die Säge A aus dem Kamm herausgezogen ist, wird der Support S an seiner Führung um die Zahnteilung seitlich verschoben, indem ein Zahnrad e, das in eine Zahnstange d am Support eingreift, mittels einer Klinke o um einen entsprechenden Betrag gedreht wird. Die Bewegung der Klinke erfolgt mittels Stange f, der Kurbel 4 auf der Welle g und der Kurventrommel x auf Welle B.

Erwähnt sei endlich, daß nach D. R. P. Nr. 16151 zum Ausschneiden und Franzen in Anlehnung an die Handarbeit eine flache Feile benutzt wird, die hin und her geschoben wird und im übrigen die gleichen Bewegungen ausführt wie die Säge A bei der Maschine gemäß Fig. 8. Die Kammbewegung ist ebenfalls die gleiche.

Werden alle Zähne gleichzeitig ausgeschnitten,

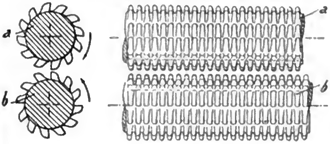


Fig. 9.

dann ist das Franzen durch seitliches Schwingen des Kammes oder der Sägen nicht ausführbar. C. Tis-

sier bedient sich daher hierzu zweier Fräser e, b, Fig. 9 (D. R. P. Nr. 141 541), die genau der Gestalt der Kammzähne entsprechend ausgebildet sind, von beiden Seiten gleichzeitig eine zwischen sie gebrachte Kammplatte angreifen und in einem einzigen Arbeitsgang die Zähne ausschneiden, franzen und den Grund der Zahnlücken abrunden. Nachträgliche Bearbeitungen der so hergestellten Kämme sind im allgemeinen nicht erforderlich, so daß bei dieser Methode die Handarbeit auf ein äußerst geringes Maß beschränkt ist.

Das Ausstanzen der Zähne.

Der beim Ausschneiden der Zähne entstehende Materialverlust ist recht erheblich, denn er ist ungefähr gleich dem Volumen aller Zähne des Kammes, außerdem ist die für das Zerkleinern des Materials der Zahnlücken erforderliche Arbeit nutzlos aufgewendet. In dieser Hinsicht vorteilhafter ist das Ausstanzen der Zähne, bei dem keine feinen Späne, sondern Stücke von der Größe und Gestalt der Zähne entfernt werden. Verwendet man hierbei ein Materialstück, das breiter als der Kamm ist, dann hängen die ausgestanzten Teile zusammen und bilden einen zweiten Kamm. Diese Methode, welche also keinen Materialverlust durch die Zahnherstellung ergibt, bezeichnet man als das Doublieren.

Den Unterteil einer solchen Stanze zeigt die Figur 10. In einer Aussparung des Blockes Y sind scharfkantige, mit seitlichen Ansätzen versehene Stahl-

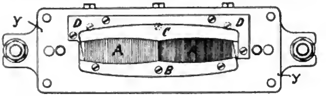


Fig. 10.

plättchen A angeordnet, die durch Leisten B, C gehalten werden. Zu diesem Zweck besitzen die Leisten dem Zahnabstand entsprechende Ausschnitte, in welche die Schneidplättchen A eingesetzt sind. Das Abschneiden der Eckzähne und des Kammrückens bewirkt die Leiste D. Die Vorrichtung besteht aus zwei derartigen Stanzen, die zusammenarbeiten (Fig. 11). Damit die fertigen Kämme aus den Stanzen leicht entfernt werden können, sind bei der dargestellten Vorrichtung von F. Schätz und B. van der Hoek (D. R. P. Nr. 205 234) zwei Ausheber W, N angeordnet, die aus einer Anzahl der Form der Schneidplättchen angepaßten Plättchen F gebildet werden, welche in einem Rahmen eingespannt sind und gemeinsam zwischen den

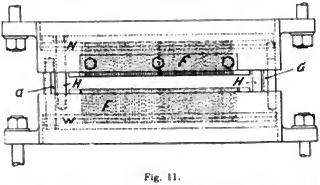


Fig. 11.

Schneidplatten der Stanzen verschoben werden können. Der Ausheber W ist durch Bolzen G mit der Oberstanze, Ausheber N durch Bolzen H mit der Unterstanze verbunden. Während die Ausheberplättchen bei geöffneter Vorrichtung mit ihren freien Enden genau in der Ebene der Schneidplatten liegen, werden sie beim Schließen der Vorrichtung entgegengesetzt wie die Stanzen bewegt, so daß die Schneidmesser der beiden Stanzen ineinandergreifen können. Oeffnet man nunmehr die Vorrichtung, dann nehmen die Ausheberplättchen ihre frühere Lage wieder ein und heben die ausgestanzten Kämme bis in die Ebene der Schneidplättchen empor, von wo sie ohne weiteres fortgenommen werden können.

Wesentlich größere Verbreitung als derartige Stanzen haben die sogenannten Kammschneide-Maschinen gefunden, die ebenfalls nach dem Doublierverfahren arbeiten, jedoch nur einen Trennschnitt nach dem andern ausführen. Hierzu sind mindestens zwei Messer vorgesehen, die eine winkelförmige Schneide besitzen, so daß der eine Schenkel den Trennschnitt zwischen zwei Zähnen, der andere den Schnitt am Grunde der Zahnlücke ausführt. Für beide Schnitte können auch getrennte Messer verwendet werden. Die Messer werden in der Regel durch Daumen abwärts bewegt und mittels Federn wieder hochgezogen. Nach jedem Schnitt, beziehungsweise jedem Doppelschnitt, wird der Schlitten, auf welchem das zu bearbeitende Material aufgespannt ist, durch eine selbsttätige Schaltvorrichtung um den erforderlichen Betrag seitlich verschoben, so daß die Schnitte eine ununterbrochene Linie bilden. Die Zelluloidplatte wird vor dem Einspannen erwärmt, um die Schneidarbeit zu verringern. Die Schaltung des Materialtisches wird in verschiedener Weise bewirkt, entweder dadurch, daß Klinken unmittelbar in eine am Materialtisch vorgesehene Zahnstange eingreifen, oder durch Drehung einer Schraube, welche den Tisch verschiebt, mittels eines durch die Klinken ruckweise gedrehten Sperrades. Bei dem Verfahren von F. Seeger u. Co. (D. R. P. Nr. 100 997) wird zur Herstellung von Staubkämmen ein Zelluloidband benutzt, das einmal oder mehrmals so breit ist, wie der Kamm lang werden soll. Die Zahnfelder werden demgemäß mit einem oder mit mehreren Messerpaaren eingeschnitten in Entfernungen voneinander, die der doppelten Rückenbreite entsprechen. Nach Bearbeitung des ganzen Streifens schneidet man ihn in der Mitte zwischen den Verzahnungen in Stücke und erhält so eine Anzahl von Kämmen. Da die Eckzähne anders gestaltet sind als die übrigen Zähne, müssen die Schneidmesser hierfür besonders eingestellt werden, wozu sie vielfach drehbar angeordnet sind, oder es sind besondere Messer für diese Zähne vorgesehen. Das Gleiche gilt für die Herstellung von Kämmen mit groben und feinen Zähnen, entweder sind vier Messer vorgesehen oder nur zwei, die nach Fertigstellung der einen Zahnart entsprechend der anderen Schrägung der Zahnflanken der zweiten um einen kleinen Winkel gedreht werden. Vielfach sind die Kammschneidemaschinen mit einer selbsttätigen Ausrückung versehen, die nach Beendigung des Schneidens die Maschine zum Stillstand bringt. Eine automatische Maschine, welche ohne Unterbrechung des Ganges Kämme mit groben und feinen Zähnen ausschneidet und auch das Umstellen der beiden Schneidmesser bewirkt, ist die von J. Bisset (Brit. Pat. Nr. 19 642 v. J. 1900). Die Figur 12 zeigt davon eine Ansicht. Die Messerpaare D (die Masschine schneidet gleichzeitig zwei Kammplatten mit je einem Messerpaar) sind in Haltern P befestigt, die drehbar an einem von der Kurbelwelle 3 auf und ab bewegten Balken 20 angeordnet sind. Auf dem Tisch B sind die Werkstücke in der üblichen Weise aufgespannt und wandern schrittweise unter den Messern entlang. Die Schaltbewegung des Tisches wird durch Drehen des Schaltrades E bewirkt,

auf dessen Welle ein in eine Zahnstange F auf der Unterseite des Tisches eingreifendes Zahnrad sitzt. Der Antrieb des Rades E geschieht mittels Klinken, die an einem Hebel I angelenkt sind, welcher durch Dau-

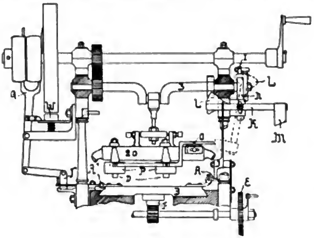


Fig. 12.

men 2 auf der Kurbelwelle 3 in Schwingungen versetzt wird. Der Hub des Hebels I wird für die groben Zähne durch einen festen Anschlag N begrenzt, so daß die Schaltklinken bei jedem Hube das Rad E um zwei Zähne drehen. Sind die großen Zähne geschnitten, dann trifft ein Anschlag A am Tisch B auf einen Hebel J, dieser wird gedreht und gibt einen Hebel K frei, den er bis dahin in wagrechter Lage festgehalten hat. Der Hebel K schwingt unter der Wirkung eines Gewichtes M in die gestrichelt angegebene Stellung, schlägt dabei mit dem Gewicht gegen eine Stange O, welche einen Teil eines an den Haltern P angreifenden Hebelgestänges bildet und veranlaßt unter Verschiebung der Stange O eine Drehung der Messer D für die feinen Zähne. Gleichzeitig stellt sich das andere Ende L des Hebels K unter den Hebel I und begrenzt dessen Hub derart, daß das Rad E nur um einen Zahn gedreht werden kann, so daß die nunmehr geschnittenen feinen Zähne die halbe Teilung der groben erhalten. Sobald der Kamm fertig ist, beseitigt ein zweiter Anschlag A[1] die Sperrung des Ausrückhebels T, so daß die Riemengabel Q den Antriebsriemen auf die Losscheibe schiebt. Dabei wird eine Bremse W angezogen, welche ein Leerlaufen der Maschine verhindert.

Bei Anordnung von zwei Messerpaaren, eins für die groben, das andere für die feinen Zähne, erreicht R. Jäckel (Franz. Pat. Nr. 333 432) die gleichzeitige Herstellung beider Verzahnungen bei Antrieb des Materialtisches durch eine gleichmäßig gezahnte Schaltzahnstange dadurch, daß während eines Schnittes der Messer für die groben Zähne die Feinzahnmesser zwei Schnitte ausführen.

Da bei den bisher erwähnten Maschinen der Materialtisch während des Schneidens stets in der gleichen Richtung verschoben wird, ist nach jedem vollständigen Arbeitsgange ein Zurückschieben des Tisches in seine Anfangsstellung erforderlich. Diese Arbeit macht E. Meeh dadurch überflüssig, daß er auf die Schaltradwelle zwei entgegengesetzt gezahnte Schalträder setzt und zwei Klinken vorsieht, die abwechselnd mit den Rädern in Eingriff gebracht werden. Dadurch wird die Bewegungsrichtung des Tisches nach jedem Arbeitsgange umgekehrt (Franz. Pat. Nr. 379 431).

Bemerkenswert ist endlich die völlig automatisch arbeitende Maschine der The Aberdeen Comb Works Company Limited (D.R.P. Nr. 157 239). Diese Maschine arbeitet mit acht verschiedenen Messern, je zwei für die groben und feinen Zähne, je einem für das Ausschneiden der Eckzähne und je einem zum Beschneiden des Kammes auf genaue Länge. Die acht Messer sitzen in Stempeln, die nebeneinander in einem verschiebbaren Schlitten angeordnet sind, sie werden automatisch nacheinander in Arbeitsstellung gebracht, indem der Schlitten verschoben wird und schneiden einmal oder wiederholt nacheinander je nach der Einstellung der Maschine. Hierbei werden, nachdem die Maschine durch Schließen der die Kammplatte haltenden Klemme in Gang gesetzt ist, über die in Arbeitsstellung befindlichen Messerstempel Zwischenhämmer geschoben, so daß die oberhalb von diesen sich drehenden Daumen die Messerstempel herabdrücken, worauf sie durch Federn wieder hochgezogen werden. Die Zwischenhämmer werden durch eine Kurventrommel gesteuert und bleiben so lange in der Arbeitsstellung, bis die gewünschte Anzahl von Schnitten ausgeführt ist. Dann werden sie zurückgezogen, die folgenden Messer durch Verschiebung des Messerschlittens in Arbeitsstellung gebracht, wieder vorgeschoben usw. bis der Kamm fertig ist. In diesem Augenblick wird die Maschine selbsttätig stillgesetzt. Wie aus dieser Schilderung der Arbeitsweise ersichtlich ist, handelt es sich um eine sehr komplizierte Maschine, wie sie sich in der Praxis bewährt hat, ist leider nicht bekannt geworden.

(Schluß folgt.)

Die neuesten patentierten Verfahren zur Herstellung von Kunstleder.*)

Von Dr. Oskar Kausch.

1. Verfahren zur Herstellung künstlicher Lederersatzmassen.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent	Verfahren
Fritz Loewl in Berlin.	D. R.-Patent Nr. 240 727 (5. VI. 1910)	Lederabfall wird eventuell nach Zerkleinerung mit einer Kautschuklösung imprägniert, nach dem Trocknen mit Altgummipulver innig gemischt, in Formen gepreßt und darin unter Druck erhitzt = Lederersatz.
Hide-Ite Leather Company, Eingetragene Genossenschaft in Boston V. St. A. (Albert L. Clapp in Braintree [Mass.]).	D. R.-Patent Nr. 248 592 (8. I. 1911), brit. Patent Nr. 491/1911, amerik. Patent Nr. 9·1 591, franz. Patent Nr. 425 846	Zerfasertes Leder wird mit einer Masse, die durch Kochen von Leder mit einer Aetzalkalilösung und Fällung der Lösung mit Aluminiumsalzen erhalten wird, unter Zusatz von Wasser zu einer dicken Paste verrührt und das Gemisch wird zu Tafeln geformt = Kunstleder.
Hide-Ite Leather Company, Eingetragene Genossenschaft in Brockton Mass. V. St. A. (Albert L. Clapp in Braintree [Mass.]).	D. R.-Patent Nr. 259 666 (21. VI. 1912), brit. Patent Nr. 14 527/1912, amerik. Patent Nr. 1'033 538	Zerkleinerte Lederteilchen werden mit unlöslich gemachter Hydrozellulose vermischt = Grundmasse für Tafeln aus Kunstleder.

*) Ergänzung des Artikels: Verfahren zur Herstellung von Kunstleder in Nr. 1, 2 und 3, 1911 (I. Jahrg.) der Kunststoffe.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent	Verfahren
John Stuart Campbell in London.	D. R.-Patent Nr. 262709 (2. III. 1912), brit. Patent Nr. 5396/1911	In wässeriger Ammoniaklösung gekochtes Seegras wird unter Zusatz von Oelen (oder Pontianacgummi) und eventuell Schwefel, Schwefelantimon usw. verarbeitet = Masse für Kunstleder.
Andreas Mésáros und David Leo Magyar in Ofenpest.	Oesterr. Patent Nr. 57425	Pflanzliche od. tierische Faserstoffe bezw. Haare werden mit einem bis zum Kochen erhitzten Gemisch von Firnis und Minium oder dgl. durchtränkt, geknetet, sodann gepreßt und getrocknet = Lederersatz.
John Forest Lipmann in East Ham (Essex).	Brit. Patent Nr. 12991/1911	Lederabfälle werden mit Schwefelkohlenstoff, Kaliumpermanganat und Kalk gemischt und geformt = Kunstleder.
Hide-Ite Leather Company in Boston (Mass.) (Albert L. Clapp in Braintree [Mass.]).	Brit. Patent Nr. 2498/1912, amerik. Patent Nr. 1021660	Zellulosebrei wird mit einer Emulsion von 50 Teilen Mineralöl, 75 Teilen Harz, 50 Teilen Rotöl od. Stearin, 25 Teilen Soda gemischt und die Zellulose mit Aluminiumsulfat gefällt und mit Lederfaser gemischt und geformt = Kunstleder.
Franklin W. Kremer in Carlstadt (New Jersey)	Amerik. Patent Nr. 1065691, franz. Patent Nr. 459440	Gemisch von Paragummi, regeneriertem Kautschuk, Schwefelantimon, Kalk, Magnesia, Zinkoxyd, Kautschuk, imprägnierten Baumwollfasern und Schwefel = Kunstleder.
Anders John Ostberg in St. Kilda (Viktoria, Australien).	Amerik. Patent Nr. 976827	Lederabfall wird zu Stückchen von etwa 1/46 Zoll Dicke zerkleinert, die Gerbsäure daraus entfernt, zum Teil getrocknet, mit einem Bindemittel gesättigt und zu Körpern geformt und gepreßt = Kunstleder.
Jacques Marie Joseph Bourdon.	Franz. Patent Nr. 438138 und Zusatz Nr. 16074	Lederabfälle und Kautschuk werden in einen Brei übergeführt und Blätter und andere Körper daraus geformt, die in einer heißen hydraulischen Presse vulkanisiert werden = Kunstleder.

2. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder unter Anwendung von Geweben, Fließen u. dgl.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent	Verfahren
Württembergische Textilwaren und Kunstlederwerke Josef Kornelius Blenk.	D. R.-Patent Nr. 226866 (6. X. 1908), franz. Patent Nr. 421431	Mit einem Gemisch von Terpentin, Naphtalin, Weingeist, Holzöl, Leinölfirnis u. dgl. Gummiarabikum, Oel oder Fett kocht man Gewebe, bringt mehrere Schichten darauf an und behandelt das Ganze mit Garbbrühe = Kunstleder.
Erna Reidel in Mannheim.	D. R.-Patent Nr. 229535 (9. I. 09), österr. Patent Nr. 45888, amerik. Patent Nr. 1048342, franz. Patent Nr. 433281, brit. Patent Nr. 225/1910 und 7639/1911, schweiz. Patent Nr. 51959	Ein aus Tierfasern durch Kochen, Quetschen, Pressen usw. hergestelltes Fließ, dessen Fasern zweckmäßig kreuz und quer gelagert sind und das mit Gerbstoffbrühe behandelt, dann gut ausgewaschen, hierauf eventuell mit dünner Tonerdeseifenlösung behandelt und schließlich in gut lauwarmer Luft getrocknet ist, wird mit Massen gesättigt, deren erste durch Lösen von geeigneten Federharzen, wie Guttapercha, Balata usw. in Schwefelkohlenstoff, Chloroform usw. und weitere Behandlung mit flüssigen Kohlenwasserstoffen (Benzin, Benzol) gewonnen wird und durch Lichtwirkung ausgereift werden kann, die zweite aus Raffineriersatz von harzenden Oelen gewonnen wird und die dritte aus hochoxydierten harzenden Oelen besteht = Sohlleder.
Otto Wawrzinlok in Dresden.	D. R.-Patent Nr. 238252 (20. II. 1909) Zusatz zu Patent Nr. 228421	Aus Faserstoffen wird eine Filzbahn hergestellt, die im Innern zerkleinertes Leder oder ähnliche Stoffe und neben anderen Stoffen noch so viel staubfrei zerkleinertes Zelluloid, Nitrozellulose oder deren Aequivalente enthält, als notwendig ist, das Lederpulver und die übrigen beigemengten Stoffe mit den Filzfasern bei der Behandlung der Filzbahn mit Dampf-, Gas- oder nebelförmigen flüchtigen Lösungsmitteln zu verkleben = Kunstleder.
Erna Reidel in Mannheim.	D. R.-Patent Nr. 241469 (10. 5. 1910), brit. Patent Nr. 15761/1911, schweiz. Patent Nr. 56855	Ein aus Tierfasern durch Kochen, Pressen, Quetschen usw. mechanisch aufgeschlossenes mittels darunter gemischter Langfasern gefertigtes und dann durch Säuren oder Alkalien geschwelltes Fließ wird zweckmäßig unter wachsendem Druck vereinigt, nachdem in das Fließ in geeigneter Weise Albumine z. B in Form von Blut, sowie gesättigte Seifenlösungen oder ähnliche, die Geschmeidigkeit des Erzeugnisses fördernde Stoffe eingetragen worden sind, die alsdann gemeinsam mit den Tierfasern unter Einwirkung der Gerbstoffflüssigkeit fixiert bezw. gegerbt werden, worauf in das Erzeugnis noch zweckmäßig eine Paraffinemulsion oder dgl. eingebracht wird = Sohlleder, Riemenleder.
Max Müller in Limbach i. Sa.	D. R.-Patent Nr. 243496 (8. I. 1911)	Gewebe oder Gewirke aus Bourettseide werden nach ein- oder doppelseitigem Reihen gegebenenfalls während des Farbeprozesses derart verkocht, daß sie zusammenfilzen = Sämischleder.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent	Verfahren
Emile Lapisa in Arcueil.	D. R.-Patent Nr. 244359 (9. VII. 1910), brit. Patent Nr. 16353/1910	Fils wird mit Kautschuklösung imprägniert, wird mit Druck behandelt, der nicht nur seine Dicke erheblich vermindert, sondern auch bewirkt, daß der Kautschuk, wenn der Druck wieder aufgehoben wird, an die Oberfläche heraustritt und hier eine zusammenhängende Kautschukschicht bildet = Sohlleder.
Albert Reimann in Andernach a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 257875 (17. IX. 1911)	Auf Faserstoffbahnen wird eine Auftragmasse, die aus einem durch geeignete Zusätze in plastische Form übergeführten Lösungsmittel mit Klebstoffzusatz besteht, gegebenenfalls mit Deck-, Füll-, Farb- u. dgl. Stoffen vermengt aufgetragen und dann wird das Ganze in einem geschlossenen Raum erwärmt = Ledertuche.
Hanseatische Vulkanfiber-Gesellschaft m. b. H. in Hamburg.	D. R.-Patent Nr. 262946 (8. VI. 1912)	An der Luft ausgetrocknete Vulkanfiberpappe wird in eine Emulsion von 5 Teilen Oel und 2 Teilen mit 1 Prozent Aetzkali versetztem Wasser eingeweicht und nach dem Trocknen in ein zweites Bad aus 50 Teilen Oelemulsion mit 45 Teilen wasserfreien Oelen nebst 5 Teilen Guttaperchaharz eingelegt, worauf die aus der Luft getrocknete Vulkanfiberpappe durch Eintauchen in ein Bad aus einer mit technischem Toluol (Solventnaphtha) verdünnten Gummilösung mit einem luftdichten Ueberzug versehen wird = Lederersatzstoff.
Georges Charles Léonce Forel in Lyon (Rhône Dpt. Frankr.)	Brit. Patent Nr. 18930/1910, amerik. Patent Nr. 1056898, österr. Patent Nr. 55937	Man überzieht ein Gewebe mit einem Firnis und vereinigt dann das Gewebe mit einem Fließ aus vegetabilischen oder animalischen Fasern durch Walzen, worauf man nochmals firnißt = Kunstleder.
Kurt Iwan Grobe in Oberfrohna i. Sa.	Brit. Patent 564/1911	Gewebtes Material wird auf seiner Oberfläche mit einem gefärbten Netzwerk von Linien versehen = Lederersatz.
Richard Alexander Mc Laurin in Renfrewshire.	Brit. Patent Nr. 27969/1911	Fils wird mit einer Zelluloid- oder Nitrozelluloselösung imprägniert und eine Seite kalandert = Kunstleder.
Thomas Crampton Redfern in Hyde (Chester).	Brit. Patent Nr. 22266/1912	Fasern und Kautschuk werden miteinander vereinigt = Sohllederersatz.
Eugenius H. Outerbridge in Neu-York.	Amerik. Patent Nr. 931469	Man noppt ein Gewebe und gibt ihm einen Gelatineüberzug = Kunstleder.
John J. C. Schmith in Passaic (New Jersey).	Amerik. Patent Nr. 948383	Man imprägniert eine Faserschicht mit einer Mischung von Leim, Glyzerin und Melasse = Kunstleder.
Emile-Désiré-Delahaye.	Franz. Patent Nr. 419543, österr. Patent Nr. 56026, brit. Patent Nr. 14943/1911, schweiz. Patent Nr. 57059	Man mischt Kasein oder Albumin mit einer Alkalilösung bis zur Sirupskonsistenz, rührt dann in Gegenwart von Gerbstoff und mischt. Hierauf stellt man eine Accra-(Kautschuk-)lösung in Oel (Leinöl) dar, ferner ein Gemisch von Leinöl und Schwefel und vulkanisiert es, endlich stellt man ein (Ennas-) Nitrozelluloselösung her. Man mischt alles, gibt es auf ein Gewebe und walzt es ein = Kunstleder.
Dr. Leon Lilienfeld in Wien.	D. R.-Patent Nr. 250736 (18. VI. 1910)	Viskose wird ev. in Gegenwart von Pigmenten, Füllstoffen, Klebemitteln oder dgl. mit in Wasser unlöslichen, in Lösungsmitteln für Fette oder Fettsäuren löslichen, in den Ammonium- oder Alkaliverbindungen der Fettsulfosäuren (Türkischrotöle, Turkonöle) enthaltenen Fettsäuren bezw. Fettsäuregemischen behandelt = Massen zum Imprägnieren von Geweben zwecks Erzielung von Kunstleder.
Léon Weiß.	Franz. Patent Nr. 425623	Man vereinigt Moutonleder mit einem undurchdringbar gemachten Gewebe = Kunstleder.
Eduard Noah Quirin und James Henry Bannon.	Franz. Patent Nr. 426471	Mit einer Kautschuklösung wird Leder u. dgl. behandelt = Stoffe für Automobilbandagen.
Samuel Frederick Connolly.	Franz. Patent Nr. 438855	Ein Gewebe wird mit einer vulkanisierten Kautschuklösung unter Druck mit (der rauhen Seite von) Leder vereinigt = Automobildachmaterial.
Luis Velasquez.	Franz. Patent Nr. 447701 und Zusatzpatent Nr. 16440	Man imprägniert übereinandergelegte Fließe von kardierter Baumwolle mit einer Kautschuk-Harz-, Schwefellösung, preßt das Ganze aus und behandelt es im Autoklaven mit Dampf = Kunstleder. Event. fügt man Alkalisilikat den vegetabilischen Fasern bei.
Luis Velasquez.	Franz. Patent Nr. 447702	Zwei oder mehr Wattefließe werden unter Kreuzung der Faserrichtungen übereinandergelegt, nachdem man ihnen harte Stoffe (Carborundum, Sand) beigefügt hat, dann mit einer Kautschuk-Harz-Schwefellösung imprägniert und im Autoklaven mit Dampf behandelt = Kunstleder.
Robert Crépy.	Franz. Patent Nr. 448808	Auf ein Gewebe wird eine gefüllte Leimmasse im Gemisch mit Farbstoffen und Sulforizinoleat aufgebracht = Kunstleder.
Maurice Chaumont.	Franz. Patent Nr. 494554	Dichter Stoff wird mit Gelatine und Formaldehyd, Alaun u. dgl. behandelt = Kunstleder.
Dr. Leon Lilienfeld.	Franz. Patent Nr. 456261, österr. Patent Nr. 61055	Gewebe werden mit einem Gemisch von Nitrozellulose oder Zelluloid und bei 0° C flüssigbleibenden Phenolestern behandelt = Kunstleder.
B. F. Gautzsch in St. Gallen (Schweiz).	Schweiz. Patent Nr. 52415	Gleichgerichtete Hanffasern werden in dünner Lage auf einer glatten Unterlage ausgebreitet, mit einer Kautschuklösung getränkt und auf diese Lage wird eine zweite Lage kreuzender Hanffasern ausgebreitet, die wieder mit einer Kautschuklösung getränkt werden, worauf man in ähnlicher Weise weitere Lagen Hanffasern aufbringt, dieselben jeweils mit Kautschuklösung tränkt und zuletzt das Produkt trocknet und walzt = Kunstleder.

Gummischuhe.

Von Gerhard Hübener.

Die Gummischuhe, welche heute einen gangbaren Artikel bilden, haben im Laufe der Zeit einen eigentümlichen Entwickelungsgang durchgemacht. Die ersten sogenannten Gummischuhe bestanden aus einem einzigen Stücke Kautschuk und wurden auf dieselbe Weise dargestellt, wie die Kautschukflaschen. Es wurden nämlich Leisten, welche aus Ton hergestellt waren, mit dem Milchsafte des Kautschukbaumes bestrichen und dieser über Feuer getrocknet; der verbleibende Kautschuküberzug wurde von der Form abgezogen und bildete den Gummischuh. Die nach diesem einfachen Verfahren dargestellten Schuhe waren zwar sehr wasserdicht und auch von verhältnismäßig großer Dauerhaftigkeit, waren aber nicht gerade elegant, besaßen eine unschöne Form und hatten den Nachteil, daß sie den Fuß allzu luftdicht umschlossen. Ueber die ersten brauchbaren, in den Vereinigten Staaten angefertigten Gummischuhe berichtet „The India Rubber World"[1]) folgendermaßen: Charles Goodyar erteilte sofort nach Patentierung seines Verfahrens der Kautschukvulkanisation im Jahre 1844 Lizenzen an verschiedene Fabrikanten, u. a. auch an Leverette Candee in New Haven, Connecticut, zur Fabrikation von Gummischuhen und etwas später an Ford & Co. in New Brunswick, New Jersey (später an Meyer Rubber Co. übergegangen), an die New Brunswick Rubber Co. und an die Goodyar Metallic Rubber Shoe Co. in Naugatuck, Connecticut, für gleiche Fabrikationszwecke. Die Versuche von Candee, nach Goodyars Patent angefertigte Gummischuhe — Gummistiefel wurden erst später fabriziert — an den Mann zu bringen, waren sehr kostspielig und zunächst wenig erfolgreich, da die Käufer von Gummischuhen früher schlechte Erfahrungen mit diesen Artikeln gemacht hatten und dadurch die aufblühende Kautschukindustrie schwer geschädigt worden war. Die von Goodyar fabrizierten Gummischuhe wurden sehr rasch hart und brüchig bei kaltem Wetter, erweichten bei heißem Wetter, so daß es schwierig war, die gewitzigten Amerikaner für die neuen Gummischuhe zu interessieren. Die Candee-Gummischuhe fanden zunächst in England wenig Beachtung und wurden vielfach zur Probe unentgeltlich abgegeben. Bald jedoch schlug die Meinung der Leute über diesen Artikel in das Gegenteil um, da der Unterschied der Goodyar-Schuhe gegen frühere Fabrikate sich bald zeigte. Jedenfalls sind nur wenige Exemplare dieser ersten brauchbaren Gummischuhe des Jahres 1844 noch vorhanden. Im „Commercial" zu Winnipee finden sich noch je ein Paar zweier Exemplare; es sind dieses Fabrikate der New Brunswick Rubber Co. vom Jahre 1844, Frauenschuhe ohne Absätze und ohne Sonderspitze, an dem einen Paar fällt die Vierteilung des oberen Vorderteiles auf. Die geteilten Schuhe waren in früheren Jahren sehr beliebt, obgleich es nicht leicht war, die vier Streifen schnell und glatt über das Lederschuhwerk zu ziehen. Später stellte man Gummischuhe her mit nicht durchbrochenen Vorderteilen, auf denen jedoch, in Nachahmung der beliebten Streifen, diese durch eingepreßte Linien angedeutet waren; diese Art Gummischuh hielten sich lange in der Gunst des Publikums.» Der Absatz der Goodyarschen Gummischuhe in den Vereinigten Staaten wuchs nur allmählich; im Jahre 1861 betrug die ganze Produktion an Gummischuhen erst 1250000 Paar im Werte von etwa 750000 Dollar, während jetzt über 70000000 Paar hergestellt werden.» Erwähnt soll noch werden, daß unter dem Namen Gummischuhe auch Fabrikate in den Handel gebracht werden, die man gar nicht als Gummischuhe bezeichnen kann, weil zur Anfertigung derselben überhaupt kein Kautschuk, sondern nur einfach schwarzgefärbte, elastische Firnisse verwendet werden; von letzteren soll natürlich im folgenden nicht die Rede sein.

Die Herstellung der echten Gummischuhe ist ein ebenso umständlicher, wie große Erfahrung bedingender Fabrikationszweig der Gummiindustrie. Dies geht schon daraus hervor, daß jeder Gummischuh aus vielen Teilen besteht, die einzeln hergerichtet und dann zusammengesetzt werden. Gewöhnliche Schuhe bestehen aus acht, hochgeknöpfte aus siebzehn Teilen, die eigentlichen Gummistiefel werden sogar aus dreiundzwanzig Teilen zusammengesetzt. Die Herstellung der Gummischuhe oder Galoschen erfordert daher in der Gummiwarenfabrikation eine vollständig für sich abgeschlossene Abteilung. Die Art des Gebrauches der Gummischuhe bedingt im Verhältnis zu anderen Gummiwaren eine besondere Festigkeit und Elastizität des Kautschuks, besonders an den Nähten, trotzdem aber muß ein Gummischuh zugleich schön, elegant und leicht sein und muß vor allem bequem sitzen. Infolge der verschiedenen Beanspruchung der einzelnen Teile des Schuhes sind in der Gummischuhfabrikation auch die verschiedensten Mischungen in allen möglichen Plattenstärken, außerdem gummierte Stoffe aus Geweben aller Art und mit wechselnder Gummiauflage sowohl in Qualität als auch in Stärke erforderlich. Die Zusammensetzung der vorbereiteten einzelnen Teile zum fertigen Schuh geschieht meistens mit der Hand, da Maschinen, z. B. die des Amerikaners Doughty trotz ihrer genial entworfenen Konstruktion noch keinen Eingang gefunden haben. Wenn trotz der vielen kleinen Einzelteile und trotz der Handarbeit das Fertigfabrikat doch wie aus einem Gusse erscheint, wofür es tatsächlich von Laien mitunter gehalten wird, so ist daraus ersichtlich, daß große Erfahrung und gut geschultes Arbeitspersonal Hauptbedingung sind, um ein einheitliches Ganzes aus vielen Unterteilen herzustellen. Das Zusammensetzen der einzelnen Teile geschieht bei dem Gummischuh ebenso wie bei dem gewöhnlichen Leder- oder anderen Schuhen über Leisten; der Leisten gibt den Ausschlag für die Größe und die Form des Schuhes. Die Leisten bestehen entweder aus Holz, Eisen oder auch aus Aluminium; die am meisten gebräuchlichen eisernen Leisten haben den Vorzug, daß sie schnell die zur Vulkanisation erforderliche Temperatur annehmen, sich nicht merklich abnutzen und unzerbrechlich sind. Hinderlich ist dagegen beim Zusammensetzen des Schuhes und für den Transport innerhalb der Fabrikräume ihr hohes Gewicht. Auch durch die Eigenschaft, daß sich Metall in der Wärme ausdehnt, üben die eisernen Leisten durch Zerren und Dehnen einen schädlichen Einfluß auf die Kautschukplatten, besonders aber auf die „Nähte" aus; bei Verwendung von Eisenleisten bedarf daher die Kautschukmischung noch einer später beschriebenen besonderen Behandlung. Hölzerne Leisten dagegen nutzen sich wieder leichter ab und nehmen langsamer die Vulkanisationstemperatur an; jedoch ist ihre Handhabung leichter und findet eine Ausdehnung durch Erwärmung bei ihnen nicht statt, wenigstens nicht, wenn das Holz gut trocken ist. Bei feuchtem Holz würde aber bei Erwärmung ein Schrumpfen und Platzen eintreten; es ist deshalb Hauptbedingung, daß das zur Herstellung verwendete Holz vor dem Formen desselben zu Leisten gut ausgetrocknet wurde, zu welchem Zwecke es in kleinen Blöcken lange Zeit in sehr warmen Räumen oder besser direkt über den Dampfkesseln gelagert wird. Man sucht dann immer gewissen-

[1]) Gummi-Zeitung XXVIII Nr. 7.

haft die ältesten Stücke aus, die mitunter jahrelang ausgetrocknet sind, so daß bei ihnen ein Rissigwerden, oder ein Schwinden, oder eine sonstige Veränderung in der Hitze ausgeschlossen ist. Von den Holzarten wird meistens Ahornholz als am meisten geeignetes Material empfohlen.

Die Fabrikation der Gummischuhe zerfällt zur Hauptsache in zwei Teile, nämlich in die Anfertigung der Sohle und die Herstellung des Oberteiles. Die Sohle besteht wieder aus vier Teilen, und zwar der Reihe nach aus einer äußeren Gummischicht, einer mittleren Stoffeinlage, einer mittleren Filzeinlage und einer inneren, gefärbten Stoffauflage. Das Oberteil besteht aus gefärbtem Trikot, der auf beiden Seiten von einer dünnen Gummiplatte belegt und bedeckt ist. Die Gummimischung soll für alle Teile entweder an und für sich schwarz gefärbt sein, oder sich während der Vulkanisation schwärzen. Die an sich schwarzen Mischungen werden durch Zusatz von Ruß, ferner noch durch Zusatz von Pech aus Steinkohlenteer oder neuerdings von Mineral-Rubber hergestellt. In Amerika war Mineral-Rubber für diesen Zweck längst in Gebrauch, ehe man in Europa die Anwendung herausfand. Eingedicktes Teerpech verleiht den Mischungen, denen es beigegeben wird, im unvulkanisierten Zustande eine größere Klebrigkeit und Weichheit, als man sonst selbst bei weichen Rohgummisorten gewohnt ist. Dies bildet zwar einen Vorzug für gewisse Mischungen, verlangt aber die genaueste Einhaltung des einmal erprobten Rezeptes, da auch die geringste Ueberschreitung des Pechgehaltes den Gummi so weich macht, daß er weder mehr zu bearbeiten ist, noch nach der Vulkanisation die erforderliche Elastizität besitzt. Für Paramischungen oder diesen nahe kommende Qualitäten, wie sie zum Gummieren mancher hier verwendeter Stoffe dienen, verwendet man indessen weder Pech noch Ruß; sie werden statt dessen mit Bleioxyd versetzt und schwärzen sich erst während der Vulkanisation. Als Ruß wird Oelruß oder Gasruß verwendet; er ist der Farbstoff für solche Mischungen, die keinen besonderen Glanz zu zeigen brauchen und die auch ins Graue schlagen dürfen. Da alle diese auch nebenher noch Bleiverbindungen enthalten, kommt ein Zusatz von mehr als $^3/_4$% Ruß selten in Frage; in noch kleinerer Menge wird er neben Pech verwendet, dessen Klebrigkeit er einigermaßen aufhebt. Die Gummimischung für die Sohle erfordert trotz der starken Beanspruchung auf Abnutzung, welcher sie im hohen Grade ausgesetzt ist, nicht zu hohen Kautschukgehalt, sondern kann von mittelmäßiger Qualität sein, da es bei ihr weniger auf Elastizität als vielmehr auf eine lederartige Zähigkeit ankommt. Neben Rohkautschuk zweiter Güte kann außerdem Regenerat und als Zusatz Asphalt verwendet werden. Das Oberzeug ist dagegen weniger starker Abnutzung unterworfen, dagegen vielfachen Zerrungen, Biegungen und Einknickungen ausgesetzt und muß deshalb ganz besonders geschmeidig sein, um nicht zu brechen. Um letzteres zu verhüten, darf die Dicke des Oberteiles nur gering sein; sie wird kaum über 0,4 mm genommen und zwar gewöhnlich für alle Sorten Galoschen einer Fabrik ganz die gleiche. Die Mischung darf jedoch gewisse mineralische Bestandteile, wie Zinkweiß, Lithopone etc. in nicht zu großem Prozentsatz enthalten. Mit guter Gummilösung muß dagegen die Stoffeinlage der Sohle gestrichen sein, um mit der Gummisohle eine innige feste Verbindung eingehen zu können. Die Filzschicht stellt man von den Abfällen her, welche von dem Beschneiden der gummierten Gewebe stammen und zu diesem Zwecke auf einer Mischwalze zermahlen werden.

Als hauptsächlichste Maschinen sind verschiedene Kalander für ganz spezielle Zwecke erforderlich. Der Kalander zur Erlangung der Platte für die Sohlen besitzt derart gravierte Walzen, daß die Platte sogleich die für Absatz, Gelenk und Fußspitze erforderlichen, verschiedenen Stärken erhält. Die Sohlenplatten werden jedoch nicht nur gleich in den erforderlichen, verschiedenen Stärken gezogen, sondern sie erhalten auf dem Kalander auch die bekannten und allgemein üblichen Pyramidenpressungen, sowie Firmenstempel eingeprägt. Daraus ist wohl ersichtlich, daß das Ziehen derartiger Sohlenplatten gewisse Schwierigkeiten bietet. Vor allem hat der Kalander bedeutende Kraft zu entfalten und um dies zu erreichen, sind die Walzen möglichst kurz gehalten, sie sind nur um ein Geringes länger als es die Länge der Sohlen erfordert. Die letzte Walze trägt die nötigen Gravierungen und zwar fortlaufend in entsprechenden Abständen, um jede Sohle gut herausschneiden zu können. Diese Sohlenkalander besitzen aber nicht wie die allgemein zum Plattenziehen gebräuchlichen Kalander Walzen, welche mit gleicher Umdrehungsgeschwindigkeit laufen, sondern bei ihnen müssen die Walzen, da eine ungleich dicke Platte gezogen werden muß, derart laufen, daß vor dem letzten Walzenpaar, aus dem die gemusterte Platte fertig austritt, sich ein hinreichender Mischungsvorrat fortwährend befindet. Die Mischung muß auch sehr warm sein, damit die Platten homogen werden und keine Luftblasen einschließen. Im allgemeinen werden bei gut vorgearbeiteten und heißen Mischungen die Sohlenplatten meist ohne Fehler aus dem gravierten Walzenpaare gezogen. Die Sohle selbst wird dann später Stück für Stück mit Hand nach Schablonen, die wieder nach bestimmten Mustern aus Zink- oder Eisenblech hergestellt sind, ausgeschnitten. Zum Aufstechen und Entfernen eventuell doch eingeschlossener Luftblasen, welche sich besonders in der Ballenstärke festsetzen konnten, läuft die Platte zur Sicherheit noch über eine kleine in Rotation befindliche Walze, welche mit zahlreichen, kleinen spitzen Stahlstiften dicht besetzt ist. Bevor die Sohlen aber ausgeschnitten werden, unterwirft man die Platten mitunter noch einer eigenartigen Behandlung, die man sonst nirgends in der Fabrikation von Gummiwaren anwendet, die aber für diesen Fall von großer Wichtigkeit ist. Man taucht nämlich die Sohlenplatten kurze Zeit, d. h. etwa 15 Minuten lang in kochendes Wasser und bewirkt dadurch, daß das Schwinden des Kautschuks bei der Vulkanisation nur noch in kaum merklichem Grade auftritt und so Risse und Verzerrungen an dem straff über den Leisten gespannten Schuh vermieden werden. Das Ausschneiden der einzelnen Sohlen geschieht meistens mit der Hand, seltener durch Maschinen, da die Maschinen, so sinnreich sie auch konstruiert sind, ebenfalls immer nur eine Sohle auf einmal ausschneiden können und zwar hauptsächlich wegen der schrägen Schnittfläche, die absolut erforderlich ist, damit der Oberteil gut mit der Sohle verbunden werden kann. Die Handarbeit bietet für letzteres Erfordernis bessere Gewähr und steht, von geschulten Leuten ausgeübt, an Schnelligkeit nur wenig der Maschinenarbeit zurück. Die verschiedenen Stärken der Sohle werden demnach nicht, wie es bei anderen Artikeln meist üblich ist, durch Uebereinanderlegen einer verschiedenen Anzahl von Platten erzeugt, sondern die Sohle wird in ihrer ganzen Länge aus einem Stück geprägt. Das Oberteil ist weniger einer starken Abnutzung unterworfen, als vielmehr vielen Zerrungen, Biegungen und Einknickungen ausgesetzt, es muß daher ganz besonders elastisch sein, um nicht zu brechen. Die Stärke der Wandung ist daher vorteilhaft nicht zu stark, man wählt sie kaum über 0,4 mm stark und zwar gewöhnlich für alle Sorten Gummischuhe gleich. Zum Ziehen der Platten genügt zwar ein gewöhnlicher Dreiwalzenkalander, der einen absolut gleichmäßigen Gang hat, da das geringste Vibrieren der Walzen auf der weichen Mischung Streifen

und andere Fehler erzeugen, die allerdings an anderen Platten vorkommen können, jedoch nicht so störend wirken wie beim Gummischuh, der eine glatte Oberfläche erfordert, um ein schönes Aussehen zu besitzen, besser ist es aber, wenn der Kalander zum Ziehen der Platten für das Oberteil eine gravierte Walze zur Erzeugung der Zeichnung für das Oberteil im Relief besitzt. Die Figuren werden dann einzeln mit der Hand ausgeschnitten. Es gibt auch Kalander, die das Oberteil direkt zuschneiden, jedoch müssen dann für die verschiedenen Größen immer zwei neue Messerführungswalzen eingesetzt werden. Mehrere aufeinanderzulegen, ist der Klebrigkeit wegen nicht möglich, da auch das Einpudern mit Talkum, zu welchem Mittel man in anderen ähnlichen Fällen greift, nicht statthaft ist, weil die Teile in der ganzen Fläche noch angeklebt werden müssen. Da die erwähnten Platten für Sohle und Oberteil wegen ihrer besonderen Beschaffenheit nicht, wie es bei glatt gezogenen Platten üblich ist, aufgerollt werden können, um nach Bedarf Material von der Rolle zu entnehmen, gelangen sie direkt vom Kalandersaal auf einem endlosen Transporttuche in den Zuschneidesaal, wo sie in 1½ bis 2 m lange Stücke geschnitten werden. Diese Stücke werden vor dem Beschneiden auf Tücher, welche über schmale Holzrahmen gespannt sind, gelegt und so übereinandergestapelt und aufbewahrt. Die Holzrahmen sorgen für den nötigen Zwischenraum, so daß ein Berühren und Zusammenkleben der übereinanderliegenden Platten und Tücher vollständig unmöglich ist.

Das Gummieren der gefärbten Stoffe und Trikots auf einer einzigen Seite geschieht auf einem Vierwalzenkalander und das doppelseitige Gummieren der Gewebeeinlagen auf einem Reibkalander von drei Walzen. Bei dem Reibkalander drehen sich die Walzen mit ungleicher Geschwindigkeit, so daß die Gummimischung gründlich in die Maschen des Gewebes hineingedrückt wird, während bei dem Vierwalzenkalander alle Walzen gleich schnell laufen, wodurch eine Platte mit vollständig glatter Oberfläche erzielt wird. Die gummierten Stoffe werden vom Kalander zwischen Mitläufer aufgerollt und so in den Zuschneideraum gebracht, wo sie auf Blöcke gelegt werden. Das Gummieren kann bei beiden zuletzt erwähnten Bestandteilen aber auch mittels einer Streichmaschine folgendermaßen geschehen. Um Stoffe durch Streichen mit einer Gummischicht überziehen zu können, ist es zunächst erforderlich, den Gummi soweit in Lösung zu bringen, daß er als dünne Paste auf den Stoff aufgestrichen werden kann. Als Lösungsmittel in diesem Falle wird meistens Benzol oder besser Benzin angewendet, da beide Mittel den Gummi gut lösen, dann selbst wieder leicht verdunsten und ihr Preis entsprechend niedrig ist. Das Lösen geschieht nun in der Weise, daß die ausgewalzte Mischung möglichst fein zerschnitten und in Rührwerken solange mit dem Lösungsmittel verrührt wird, bis ein gleichmäßiger Brei entstanden ist. Es ist ratsam, von derselben Mischung eine dünne und eine dicke Lösung herzustellen, da die ersten Striche möglichst vollkommen und leicht in die Poren und Maschen des Stoffes eindringen sollen und hierzu eine dünne Lösung besser geeignet ist als eine dicke, während für die nachfolgenden Striche eine möglichst konzentrierte Gummilösung geeigneter ist als eine dünne. Bei Herstellung der beiden Lösungen ist zu beachten, daß der Gummi durch das Walzen auf der Mischwalze wesentlich beeinflußt wird und seine Qualität verändert. Je länger nämlich ein Gummi auf der Walze bearbeitet wird, um so geringer wird seine Elastizität und um so größer seine Klebrigkeit. Gleichzeitig verändert sich aber auch sein Verhalten zu Lösungsmitteln. Lange und zwischen warmen Walzen gekneteter Gummi braucht viel weniger Benzin zum Lösen als wenig und kalt gewalzter Gummi. Sind die beiden Gummilösungen fertiggestellt, so wird der zu gummierende Stoff auf die Streichmaschine, den Spreader, aufgelegt und sorgfältig ohne Falten auf die hierfür bestimmte Rolle aufgewickelt, alsdann beginnt der erste Strich der Gummierung mit der geschmeidigen Gummilösung, damit, wie gesagt, die Maschen des Stoffes und die Poren der Faser von dem Gummi vollständig durchdrungen werden und so ein späteres Abblättern der Gummischicht wirksam verhindert wird. Der Stoff läuft von der Rolle, auf der er aufgewickelt war, über eine Gummiwalze, auf der ein Messer auf der Oberseite beinahe aufliegt. Der Abstand des Messers von der Walze ist, je nachdem wie stark die Gummischicht werden soll, verstellbar. Vor diesem Messer befindet sich die zu einem Brei angerührte Mischung. Der bei dem Rollen mit einer dünnen Gummischicht bestrichene Stoff gleitet alsdann über eine lange, durch Dampf erwärmte Bahn, wodurch ein Verdunsten des Lösungsmittels erreicht wird, und wird dann wieder trocken selbsttätig auf eine zweite Rolle aufgerollt. Die nächsten Striche erfolgen unter Benutzung der dicken Gummilösung in der Weise, daß jeder neue Strich immer zu dem voraufgegangenen in entgegengesetzter Richtung geführt wird, so daß sich die Striche begegnen. Die Zahl der Striche richtet sich daher ganz nach der gewünschten Stärke der Gummischicht.

Die Herstellung der Einlagen und Auflagen aus den auf die eine oder andere Weise — Kalandrieren ist einfacher, doch leidet das Gewebe mehr als beim Streichen — gummierten Stoffen geschieht nun durch Stanzen in der Weise, daß mehrere Lagen übereinander auf einmal unter die Stanze gelegt werden, wobei für jede Form der Schuhe ein besonderes Stanzeisen erforderlich ist. Sind endlich die einzelnen Bestandteile fertiggestellt, so wird ein passender Leisten ausgesucht, und die Zusammensetzung des Schuhes kann beginnen. Das Zusammensetzen ist eine schwierige, genaue Kenntnis erfordernde Arbeit, die zum weitaus größten Teil von Arbeiterinnen ausgeführt wird. Man kann pro Tag für eine Durchschnittsarbeiterin 40 Paar Schuhe als Maximalleistung rechnen. Als Werkzeuge sind erforderlich Rollen, Schere, Messer und Räder. Zunächst wird der gummierte Trikot des Oberteiles um den Leisten straff gespannt und mit etwas Gummilösung aufgeklebt. Man läßt von ihm etwa 1 cm über die Leistensohle überstehen, alsdann legt man die innere gefärbte Stoffeinlage mit der gefärbten Stoffseite auf die Leistensohle und drückt die überragenden Trikotteile auf die Sohle nieder; das Zusammenkleben geschieht hierbei durch einfaches Andrücken mit Hilfe der Handrollen, sodann folgt das Auflegen der Filzschicht und hierauf überdeckt man die ganze Sohle mit der mittleren Stoffeinlage. Erst jetzt wird die Gummiplatte des Oberteiles ohne Falten und Blasen auf den Trikot aufgelegt und sodann die Gummisohle eingelegt. Zu diesem Zwecke wird der Leisten mit der Sohlenseite nach oben gekehrt und die Sohle erst an der Spitze an den Obergummi angedrückt; alsdann zieht man die Sohle nach hinten, legt sie gerade und gleichmäßig auf und rollt die überstehenden Kanten des Oberteiles an den schrägen Schnittflächen der Sohle fest. Die einzelnen durch das Uebereinanderlegen entstandenen und hervorstehenden sogenannten Nähte werden zum festeren Anschließen „gerädert", wodurch noch das Aussehen und der Eindruck einer wirklichen Naht hervorgerufen wird. Schließlich werden noch alle überstehenden Teile mit der Schere glatt weggeschnitten und das Ganze mittels eines weichen Marderhaarpinsels mit einem dünnen schwarzen Firnis- oder Leinöllack überzogen.

Das Lackieren muß noch vor der Vulkanisation als letzte Arbeit geschehen. Der Lack selbst ist schwierig herzustellen und bildet ein wichtiges Geheimnis einer jeden Gummifabrik, da er tiefschwarz und elastisch

sein muß und nicht rissig werden und brechen darf. In den meisten Fällen besteht derselbe aus gekochtem Leinöl, Bleiglätte oder Bleiweiß und Schwefel mit einem Zusatz von Terpentinöl. Das Auftragen geschieht entweder mit Marderhaarpinseln auf den ganzen Schuh und auch auf die Sohle. Der Lack muß dabei derartig dünn sein, daß er beim Pinseln nicht schäumt und Bläschen bildet. Wenn jedoch ein Schäumen eintritt, so ist das ein Zeichen, daß der Lack noch zu dick ist, er muß deshalb noch entsprechend verdünnt werden. Oder aber man lackiert die Schuhe nach amerikanischer Art in folgender Weise. Die Schuhe, die auf Leisten und Eisengerüsten aufgereiht sind und dann in den Lackierraum kommen, werden von diesen abgehoben, dann wird schnell der obere Rand mit einem Pinsel bearbeitet, worauf der ganze Schuh in die dünnflüssige Lacklösung getaucht wird, um einen Augenblick später wieder auf das Gerüst aufgesteckt zu werden. Da der Lack die Vulkanisation mit durchzumachen hat, also ziemlich stark erhitzt wird, müssen seine flüchtigen Bestandteile vor ihrer Verwendung gut abgekocht sein, damit sie keine Bläschen bei der Vulkanisation durch Vergasen hervorrufen. Trotz sorgfältigen Kochens dieser Bestandteile ist es aber ratsam, den Lack vor der Verwendung zu probieren und sich von seiner richtigen Beschaffenheit zu überzeugen, indem man ein Stück der zur Herstellung der Schuhe verwendeten Platte vorher mit ihm bestreicht und vulkanisiert, da es immerhin vorkommen kann, daß eine Lackkochung fehl geht. Lacke, welche bereits einen schwarzen Bestandteil, z. B. Mineral Rubber, Asphalt etc. enthalten, sind weniger geeignet und werden höchstens nur zum Nachlackieren gebraucht.

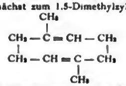
Die zum Vulkanisieren fertigen Schuhe werden nun mit den Leisten, welche wie bereits anfangs erwähnt, meistens aus hohlen eisernen Formen bestehen, auf Stangen mit der Sohle nach oben aufgesteckt, die dann wieder auf den Vulkanisierwagen, auf dem sie in den Vulkanisierofen gefahren werden, aufgelegt werden. Da zur Vulkanisation immer große Mengen, 4000 bis 12 000 Stück, je nach Leistungsfähigkeit der Fabrik, gelangen, ist es leicht begreiflich, daß auf Mischung, Arbeit und Einrichtung die größte Aufmerksamkeit und Sorgfalt verwendet werden muß. Die Vulkanisation selbst geschieht ausschließlich durch Heißluft in großen Schränken, da die Schuhe frei, d. h. ohne eine sie an ihrer Außenseite umgebende und vor Dampf schützende Form in den Vulkanisierraum gelangen. Der sogenannte Ofen besitzt am Boden und an den Wänden entlang Heizschlangen. Um eine möglichst gleichmäßige Temperatur zu erhalten und möglichst wenig Wärmeverlust zu erleiden, sind die Wände durch einen Wärmeisolierbelag geschützt. Da die Temperatur überall im Ofen eine absolut gleichmäßige sein muß, sind die erforderlichen Luftabzugskanäle an der Decke des Ofens so verteilt, daß durch die Absaugung der verbrauchten Luft keinerlei Temperaturschwankungen entstehen. Wie allgemein beim Vulkanisieren mit Heißluft ist die Zeitdauer auch in diesem Falle eine große, da sich der Raum nur langsam erhitzt. 10 bis 11 Stunden bei allmählicher Steigerung der Temperatur auf 133 bis 140° C., je nachdem nur leicht- oder schwervulkanisierende Gummis verwendet wurden, sind erforderlich, worauf die Temperatur noch ca. zwei Stunden auf dieser Höhe gehalten wird. Es ist jedoch sehr darauf zu achten, daß die Maximaltemperatur nicht überschritten wird und zwar einmal deshalb, weil die Stoffe, die Einlagen, mürbe werden und die Farbtöne ein häßliches Aussehen erhalten, das anderemal, weil besonders der Lack seinen Glanz verliert und matt wird, bei ungenügender Vulkanisation bleibt jedoch der Lack klebrig. Um die richtige Temperatur zu kontrollieren, bedient man sich langer Thermometer. Bei regeneratreichen Mischungen wird allerdings mit geringerer Temperatur ein besseres Resultat erzielt. Regenerate verwendet man hauptsächlich für Sohlen und Oberteile. Damit man sich überzeugen kann, ob die Vulkanisation beendet ist, haben die Schränke kleine Klappen, durch welche Probestücke herausgenommen werden können. Ist die Vulkanisation beendet, so werden vor dem Herausnehmen der Schuhe die Heizschränke durch Exhaustoren von dem schädlichen Dunst entleert, worauf die Schuhe auf den Wagen wieder herausgefahren werden, diese kommen dann in einen besonderen Raum zum Abkühlen. Nach dem Abkühlen werden die nunmehr fertigen Schuhe auf Fehler nachgesehen, sortiert, mit meist zinnoberroten Stempeln versehen und versandfähig verpackt.

(Schluß folgt.)

Referate.

„Neuere Arbeiten auf dem Kautschukgebiet" von Dr. **A. Holt**, Ludwigshafen a. Rh. (Vortrag, gehalten am 23. Januar 1914 in Heidelberg in der gemeinsamen Sitzung der Heidelberger Chem. Gesellschaft und des oberrheinischen Bezirksvereins des Vereins Deutscher Chemiker).

Der Vortragende charakterisiert zunächst kurz die bemerkenswertesten Eigenschaften des natürlichen Kautschuks und zeigt mit einem Hinweis auf die völlig anders geartete Natur der chemisch gleich zusammengesetzten Guttapercha, daß wir trotz der schönen Arbeiten von Harries doch noch keinen Einblick in die eigentliche Struktur dieser Kolloide haben. Sicher wissen wir nur, daß 2 Moleküle Isopren sich zunächst zum 1.5-Dimethylzyklooktadien-(1.5)



als dem wahren Grundkohlenwasserstoff des Kautschuks zusammenschließen. — Seit es nun vor einigen Jahren Fritz Hofmann gelungen ist, Isopren zielbewußt in ein kautschukähnliches Produkt überzuführen, ist mit erneutem Eifer an dieser Synthese gearbeitet worden. — Auf diese synthetischen Versuche geht der Vortragende näher ein und zwar unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten der mit dieser Aufgabe betrauten Chemiker der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

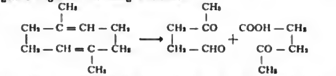
In erster Linie handelt es sich hierbei um die Beschaffung von reinem und billigem Isopren, für welches seit Tilden das Terpentinöl als Ausgangsmaterial diente. Vielseitigen Bemühungen ist es auch gelungen, allmählich die anfänglich sehr schlechten Ausbeuten an Isopren aus Terpentinöl auf rund 25 Prozent zu steigern, aber erst in den letzten Jahren haben Staudinger (und auch Gottlob) gezeigt, wie man durch Arbeiten im Vakuum und bei geeigneter Temperatur aus reinem Dipenten, oder aus Terpentinöl nach vorgängiger Umwandlung in Dipenten, bis zu 65 Prozent an Isopren erhalten kann. Trotzdem mußte dieses Ausgangsmaterial, welches sich zur raschen und bequemen Beschaffung von Isopren im Laboratorium vorzüglich eignet, in der Praxis verlassen werden. Denn für eine Kautschukmassenfabrikation ist dieses Naturprodukt nicht in genügender Menge und nicht genügend billig zu beschaffen. Die Industrie sah sich nach weiteren Isoprenquellen um. — Die Elberfelder Farbenfabriken arbeiteten ein anderes Verfahren aus, bei welchem sie ausgehend vom Aceton oder seinen Homologen durch Anlagerung von Formaldehyd und Dimethylamin zu Oxydimethylaminoverbindungen gelangten, welche durch weitere Halogenmethylierung und Spaltung der entstandenen Ammoniumverbindungen zu Isopren führen. — Ein anderes von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik gefundenes Verfahren geht von hydrierten Benzolen oder Phenolen aus, welche bei der pyrogenen Spaltung Butadien resp. Isopren neben Aethylen ergeben. Dieses Verfahren ist zur Darstellung des Butadiens vielleicht das Beste und liefert bei Verwendung von Homologen auch vorzügliche Ausbeuten an Isopren. — Noch ein anderer Weg führte vom Amylalkohol über das Trimethyläthylen durch Wasserspaltung, Halogenaddition und Entziehung von 2 Halogenwasserstoffen zum Isopren. Die bisher bekannt gewordenen Methoden dieser Reaktionen gaben indessen, weder in Bezug auf Ausbeuten noch Reinheit des Isoprens, nicht genügend

befriedigende Resultate. Erst das von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik neu gefundene, originelle Verfahren, die Chlorierung des Trimethyläthylens im Vakuum vorzunehmen, und die Abspaltung von 2 Mol. Halogenwasserstoffen gleichfalls im Vakuum zu bewirken, lieferte fast theoretische Ausbeuten an reinem Isopren. Damit war ein großer Schritt vorwärts getan, aber es galt noch, sich vom Amylalkohol als Ausgangsmaterial zu befreien, da dieser Alkohol als Nebenprodukt der Gärung nicht in so großer Menge zu Verfügung steht, daß auf seine Gewinnung ein weiter gehender Ersatz des Naturkautschuks durch ein synthetisches Produkt begründet werden kann. Es wurde daher versucht, einen Weg vom Petroleum aus zu finden. Eine direkte Spaltung der darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe, etwa in Anlehnung an die pyrogene Zerlegung des Terpentinöls, führte nicht zu befriedigendem Ergebnis. Dagegen ergab ein eingehendes Studium der einzelnen Bestandteile des Petroleums, daß es durch zielbewußte Aneinanderreihung von Reaktionen gelingt, nicht nur das in demselben enthaltene Isopentan, sondern überraschender Weise auch die andern C_5H_{12}-Verbindungen, das Normalpentan und das Tetramethyimenthan in Isopren überzuführen. Diese 3 Kohlenwasserstoffe gehen durch systematische Chlorierung — wie an einer großen Tafel gezeigt wird — Abspaltung von Salzsäure und eventuelle Umlagerung alle in ein einheitliches Endprodukt, nämlich mit fast theoretischer Ausbeute in allen Phasen in reines Trimethyläthylen über. Aus diesem wird durch das bereits erwähnte Vakuumverfahren durch erneutes Anlagern von Chlor und Abspalten von Chlorwasserstoff reines Isopren erhalten. Damit war durch die Arbeiten der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik die Frage nach der technischen Darstellung des Isoprens gelöst und auf eine gesunde Basis gestellt, da das Ausgangsmaterial unbegrenzt zur Verfügung steht. Denn die Vereinigten Staaten von Nord-Amerika können allein mindestens etwa 300 000 Tonnen Pentan liefern. Man kann also nicht zweifeln, daß es den Erdölproduzenten möglich ist, im Bedarfsfalle dem synthetischen Kautschuk das Ausgangsmaterial in beliebiger Menge zur Verfügung zu stellen.

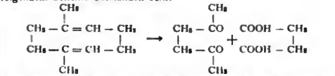
Schwieriger gestaltete sich der zweite Schritt, der Ueberführung des Isoprens in kautschukähnliche Substanz. Der Vortragende weist auf Tilden hin, welcher (1892) aus lange aufbewahrtem Isopren einen Kautschuk isoliert hatte, der elastisch und vulkanisierbar war, und bespricht dann das erste zielbewußte Verfahren, nämlich die Hofmannsche Methode der Darstellung des sogenannten „Wärmekautschuks“, das heißt desjenigen Kautschuks, der aus Isopren durch Polymerisation in der Wärme dargestellt wird. Später fanden fast gleichzeitig Matthews und Strange, und Harries unabhängig voneinander die polymerisierende Wirkung der Alkalimetalle. Aber das z. B. mit Natrium aus Isopren dargestellte Polymerisationsprodukt ist kein wahrer Kautschuk — Harries nennt ihn „anormal“ — da er nicht auf den gleichen Grundkohlenwasserstoff wie der Naturkautschuk zurückführbar ist und in seiner mangelnden Elastizität und schwierigen Vulkanisierbarkeit vom Naturkautschuk wesentlich abweichende Eigenschaften aufweist, die es mindestens fraglich erscheinen lassen, ob er technisch brauchbar sein wird.

In der Badischen Anilin- und Sodafabrik wurden nun zwei neue Methoden der Polymerisation gefunden, welche wieder zu Kautschuken der normalen Reihe führen. Die eine besteht darin, daß das Isopren mit den Ozoniden der Terpene und anderer ungesättigter Verbindungen behandelt wird, wobei in vorzüglicher Ausbeute der sogenannte „Ozonidkautschuk“ erhalten wird, der bedeutend zäher und nerviger als der Wärmekautschuk ist und im Gegensatz zu diesem in Benzol zunächst nur quellbar und schwer löslich ist. Die zweite Methode besteht darin, daß man auf Isopren bei gewöhnlicher Temperatur Alkalimetalle wie Natrium bei Gegenwart von Kohlensäure einwirken läßt. Der Reaktionsverlauf ist ein total anderer, wie bei der Behandlung mit Natrium ohne Kohlensäure. Während hier ein in Benzol leicht lösliches aber normales Produkt entsteht, bildet sich bei Gegenwart von Kohlensäure ein Kautschuk, welcher in Benzol weder löslich noch quellbar ist, aber der normalen Reihe angehört. Diese Produkte werden als Kohlensäurekautschuke bezeichnet. Die bisherigen Ausführungen gelten auch für die Homologen des Isoprens, wie z. B. Butadien selbst und 2 . 3-Dimethylbutadien-(1 . 3). Das aus letzterem mit Natrium und Kohlensäure erhaltene Produkt ähnelt in seinen Eigenschaften sehr dem sogenannten Kautschuk Kondakow, welcher sich bei langem Aufbewahren dieses Kohlenwasserstoffs durch Autopolymerisation, aber stets im Gemisch mit reichlichen Mengen an benzollöslichen Kautschuken bildet, während alle Kohlensäurekautschuke in quantitativer Ausbeute und rein entstehen.

Diese drei Kautschukarten, nämlich der Wärmekautschuk, Ozonidkautschuk und Kohlensäurekautschuk unterscheiden sich untereinander schon äußerlich durch ihre physikalischen Eigenschaften und ihr Verhalten gegen die üblichen Kautschuklösungsmittel. Allen haftet eine gewisse Neigung zur Oxydation an, im Gegensatz zum Naturkautschuk, der sehr viel indifferenter gegen den Sauerstoff der Luft ist, und es scheint, als ob die höheren Homologen bedeutend leichter oxydierbar sind als die niederen Glieder der Reihe. Chemisch zeigen alle drei Kautschuke große Aehnlichkeit miteinander. Harries hatte gezeigt, wie man durch Ozonisieren von Kautschuken und Spalten der Ozonide mit Wasser sowohl aus dem Naturkautschuk, wie aus dem aus Isopren durch Erhitzen für sich allein oder mit Eisessig erhaltenen synthetischen Produkt Lävulinaldehyd und Lävulinsäure erhalten kann. Diese sind aus dem 1 . 5-Dimethylcyclooctadien-(1 . 5) gemäß folgender Gleichung entstanden:



Diese gleichen Spaltstücke wurden nun auch aus dem Ozonidkautschuk und aus dem Kohlensäurekautschuk erhalten. Aus letzterem aber wurden auch daneben reichliche Mengen von Azetonylazeton und Bernsteinsäure erhalten. Diese können nur aus einem Isomeren Cyclooctadien-(1 . 5), nämlich aus dem 1 . 6-Dimethylcyclooctadien nach folgendem Schema entstanden sein:



Ganz unabhängig von der Darstellungsweise wurde das Verhältnis der beiden Isomeren stets etwa wie 8 : 2 gefunden. Eine weitere Untersuchung führte alsdann zu dem überraschenden Ergebnis, daß auch der Wärmekautschuk und der Ozonidkautschuk neben Lävulinaldehyd und Lävulinsäure stets Azetonylazeton und Bernsteinsäure lieferten, und zwar auch in dem etwa gleichen Verhältnis 8 : 2 der beiden Isomeren 1 . 5 und 1 . 6-Dimethylcyclooctadiene. Dagegen hat sich in den untersuchten Naturkautschuken keine Spur des Isomeren 1 . 6-Dimethylcyclooctadien nachweisen lassen. Es muß daraus der Schluß gezogen werden, daß die Polymerisation des Isoprens zum Cyclooctadien-(1 . 5) in zwei Richtungen verläuft, einmal in der Richtung des symmetrischen 1 . 5-Dimethylcyclooctadiens und ein anderes Mal in der Richtung des asymmetrischen 1 . 6-Dimethylcyclooctadiens, und daß es dabei keine Rolle spielt, welche Temperatur und welche Polymerisationsmethode angewendet wurde. Diese Tatsache, daß eine volle Identität der synthetischen kautschukartigen Produkte mit dem Naturkautschuk nicht besteht, würde auch die dem synthetischen Material anhaftenden Mängel erklärlicher machen können.

Der Vortragende bemerkte, daß die bisher dargestellten synthetischen Produkte, welche etwa den Wert mittelguter Naturkautschuke haben, wohl billig und in beliebiger Menge hergestellt werden könnten, daß sie auch einer technischen Verwendung fähig wären und praktisch in Frage kämen, wenn nicht die stetig steigende Produktion an Naturkautschuk und dessen beständig sinkender Preis einer Fabrikation entgegenstehen würde. Bei dem unendlichen Naturreichtum an Kautschuk wird sich diese Preisgestaltung auch voraussichtlich niemals bessern.

Der Vortrag wurde unterstützt durch eine große Zahl sehr instruktiver Präparate der Zwischen- und Endprodukte, und durch übersichtliche Tafeln, an denen das Gesagte erläutert wurde.

Dr. Ing. A. Stein, Ueber einige fettsaure Ester der Hydrozellulose und ihre Verseifung. Zeitschrift für ang. Chem 1913, S. 673. Verfasser hat die Kohlenwasserstoffbestimmungen verschiedener Forscher von Girardscher Hydrozellulose zusammengestellt. Die Analysen zeigen, daß bei der Hydrozellulose elementaranalytisch eine Hydrolyse nicht unbedingt nachweisbar ist, jedoch ein stattgefundener hydrolytischer Abbau nicht verneint werden soll. Er hat ferner Hydrozelluloseester der Homologen der Essigsäure dargestellt. In ein Gemisch von Säureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure wurde Hydrozellulose nach Girard eingetragen, gekühlt bis Zimmertemperatur erreicht wurde, die Mischung etwa 24 Stunden sich selbst überlassen, der Zelluloseester durch Eingießen in Wasser oder verdünnten Alkohol (1 : 1) ausgefällt, filtriert, ausgewaschen, getrocknet und mit Chloroform gereinigt. Die Eigenschaften der Hydrozelluloseester von Homologen der Essigsäure (wie Propionsäure, Buttersäure, i-Valeriansäure) sind ähnlich denjenigen der Azetylzellulosen. Mit steigender Schwefelsäurekonzentration findet ein hydrolitischer Abbau der Hydrozellulose statt. Die Veresterung bis zur Triazylverbindung geht leicht vor sich. Verfasser hat ferner in ein Gemisch von Säureanhydrid und Mono- oder Trichloressigsäure Hydrozellulose eingetragen, die Mischung unter Umschütteln bis zu 14 Tagen sich selbst überlassen oder bis zu 10 Stunden die Temperatur auf 50—55° C. gesteigert, den Ester durch Eingießen in Wasser oder verdünnten Alkohol (1 : 1) gefällt, ausgewaschen, getrocknet und mit Chloroform oder Pyridin gereinigt. Die verschiedenen Produkte wurden auf Säure, Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff untersucht. Zur Bestimmung der Säure wurde nach Ost die Methode der sauren Verseifung mit Schwefelsäure benutzt. Um eine Verseifung in 2 Tagen herbeizuführen, genügt bei Azetylzellulosen eine Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist. Bei den Homologen der Essigsäure ist eine stärkere Schwefelsäure erforderlich. Die Angaben von Ost werden bestätigt, daß beim Destillieren im Dampfstrom von Zellulose, Hydrozellulose und Azetylzellulose mit verdünnter Schwefelsäure unter den entstehenden Zerfallprodukten Säuren enthalten sind, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Piest.

E. Heuser und R. Sieber. Ueber die Einwirkung von Chlor auf Fichtenholz. Zeitschrift für ang. Chemie 1913, S. 801

Durch einmaliges Chlorieren gelingt es nicht, aus dem Fichtenholz eine ligninfreie Zellulose zu erhalten oder alles Lignin in Chlorid überzuführen. Nach einer halben bis einer ganzen Stunde wird der Chlorstrom abgestellt, das gebildete Ligninchlorid mit Natriumsulfitlösung ausgewaschen und dieses Verfahren wiederholt, bis kein Ligninchlorid mehr nachzuweisen ist, d. h. bis die Braunrotfärbung ausbleibt. Die Verfasser haben die Ergebnisse der Chlorierungen graphisch dargestellt. Die Bildung der Salzsäure geht entsprechend der Gewichtsabnahme der Fasermasse vor sich. Die Reaktion verläuft in ihrem ersten Teil außerordentlich schnell, so daß schon nach einer halben Stunde am meisten Salzsäure gebildet wird. Der Zuwachs an Salzsäure und der Gewichtsverlust werden später immer geringer. Nach 11½stündiger Einwirkung von Chlor nimmt die Menge an Salzsäure zu und auch das Gewicht der Fasermasse wird größer. Diese Steigerung hält bis zum Schluß der Chlorierung, nach 22½ Stunden, an. Wenn alles Lignin entfernt ist, bildet sich Oxyzellulose, deren Menge bei längerer Chlorierung rasch zunimmt. Die gechlorten Reaktionsprodukte enthalten Abbauprodukte des Lignins, aus welchen einheitliche Körper nicht isoliert werden konnten. Plest.

A. Klein. Ueber Holzzellulose. Zeitschrift für ang. Chemie 1913, S. 692.

F. Friedemann, Ueberführung des Linoxyns in lösliche Form für Imprägnierungszwecke. (Chem. Revue, Fette und Harze.)

Wie bekannt, werden Gegenstände, die mit Leinöl-Firnis imprägniert worden sind, mit der Zeit spröde und brüchig. Dies ist mit den mittels Linoxyn imprägnierten Stoffen nicht der Fall, da das technische Linoxyn ganz andere Eigenschaften hat als dasjenige, welches durch Eintrocknen des Leinöls entsteht. Linoxyn löst sich in Eisessig und wird nach dem Abdestillieren des Eisessigs in einer Form erhalten, die in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff etc. etc. löslich ist. Solche Lösungen lassen sich (nach D. R. P. 258853) zum Wasserdichtmachen von verschiedenen Stoffen, wie Leder, Textilwaren etc. etc. verwenden. Für praktische Zwecke empfiehlt sich 40prozentige Benzol-Lösung von Linoxyn, die am besten sofort nach dem Zubereiten verwendet wird, um Dickflüssigwerden zu vermeiden. — Wenn man beim Lösen des Linoxyns in Eisessig gleichzeitig Kolophonium und Kaurikopal in den Mengen, wie sie im Linoleumzement vorkommen, auflöst, so erhält man nach dem Verdampfen der Säure einen in Benzol, Alkohol usw. löslichen Linoleumzement. Somit kann man jeden beliebigen porösen Stoff mit Linoleum imprägnieren. —s.

K. Dieterich, Kunstbalsam und echter Balsam. (Ber. deutsche pharmaz. Ges., 23. Jahrg., Heft 9.)

Die künstlichen Perubalsame des Handels sind mehr oder weniger gelungene Mischungen, die nur zum geringsten Teil oder gar nicht die Bestandteile des echten Perubalsams enthalten und teilweise ganz aus Fremdkörpern zusammengesetzt sind. Uebrigens dürfte eine „Synthese" schon deshalb nicht möglich sein, weil der natürliche Perubalsam eine Mischung ungezählter natürlicher Stoffe darstellen, die wir zum großen Teil noch nicht einmal ganz genau kennen. — Verfasser hat alle quantitativen, qualitativen und Farbreaktionen zum Studium der Zusammensetzung der Kunstprodukte herangezogen und gefunden, daß letztere sich durch große Unregelmäßigkeit auszeichnen. —s.

Bücher-Besprechungen.

Der Kautschuk und seine Analoge. Experimental-Untersuchung (1911—1913) von **J. J. Ostromyslenski** (russisch).

Die Aufgabe, die sich der Verfasser gestellt hat, war es, nicht nur eine zusammenfassende Darstellung seiner experimentellen Arbeiten über Kautschuk und seine Analoge zu geben, sondern auch eine Monographie der Kautschukforschung bis in die neueste Zeit hinein zu schaffen. Und in der Tat, zeigt uns das Buch des bekannten russischen Forschers ein glänzendes Bild von der enormen Entwicklung der Kautschuk-Forschung, insbesondere während der verhältnismäßig kurzen Zeit seit der ersten unbestrittenen Kautschuk-Synthese von Hoffmann (Elberfelder Farbwerke) und C. Harries; zeigt uns ferner, mit welchen Schwierigkeiten die chemische Forschung zu kämpfen hatte und noch zu kämpfen hat, um zum erwünschten Ziele — der fabrikatorischen Herstellung des synthetischen Kautschuks zu gelangen. Und doch bleibt es unverkennbar, daß hier das letzte Wort noch nicht gesprochen ist, daß vielmehr die synthetisch dargestellten Kautschuke, abgesehen vom Preise, auch in qualitativer Hinsicht die besten Naturkautschuke noch nicht erreichen und es verschiedener Kunstgriffe und Hilfsmittel bedarf, um den Synthetischen Kautschuken die wertvollen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Naturkautschuke zu verleihen. Mit welchem Erfolg, muß erst die Zukunft lehren.

Das Werk zerfällt in drei Hauptteile; der erste umfaßt in der Hauptsache Arbeiten, die mehr theoretisches Interesse besitzen, insbesondere solche, die sich auf die Konstitution der natürlichen und synthetischen Kautschuke und den Mechanismus der Polymerisation der Diolefine beziehen. Hauptsächlich auf G. und seiner eingehenden Studien über Vinylbromid und seiner Polymerisationsprodukte, stellt Verfasser eine neue Konstitutionsformel für Kautschuk auf — ein Ring von mindestens 32 Kohlenstoffatomen im Gegensatz zur Achtringformel von Harries — wobei er es in sehr interessanter und geschickter Weise versteht, zahlreiches Material sowohl experimenteller wie auch theoretischer Natur herbeizuschaffen, welches gegen die Achtringformel und für die seinige spricht. Er sieht hierbei allerdings aus den experimentellen Ergebnissen manchmal zu weitgehende Schlüsse und wenn er daher seine Formel als bewiesen betrachtet haben möchte, so vermag man sich einer solch weitgehenden Folgerung doch noch nicht anzuschließen und möchte erst weitere experimentelle Beweise abwarten.

In einem einleitenden Kapitel des zweiten Teiles, werden zunächst theoretisch sämtliche bekannt gewordene Darstellungsarten der für die Synthesen der verschiedenen Kautschuke in Frage kommenden Kohlenwasserstoffe erörtert, wobei der Verfasser in sehr anregender Weise das Wesen der manchmal sehr komplizierten Vorgänge zu ergründen versucht und hierbei verschiedene Gesetzmäßigkeiten findet. Man staunt über die große Bildungsfreudigkeit der bis vor kurzem so schwer zugänglichen Kohlenwasserstoffe, die sich insbesondere bei den pyrogenen Reaktionen kundgibt.

In den nachfolgenden Kapiteln desselben Teiles werden nacheinander die wichtigsten Darstellungsarten von Erythren, Isopren und β, γ Dimethylbutadien sehr eingehend beschrieben und genaue Vorschriften des Verfassers zu deren Reindarstellung (Trennung von Amylen-Kohlenwasserstoffen etc.) mitgeteilt. Der Verfasser macht hierbei verschiedene Prioritätsansprüche geltend.

Im dritten Teile werden die Polymerisationsmethoden eingehend besprochen und die Wirkung verschiedener hierbei zu verwendender Katalysatoren wie Na, Na_2O, Ozon, Luft usw. zum Teil von ganz neuen Gesichtspunkten aus erörtert. In der leidigen, schon so häufig diskutierten Angelegenheit, wem, bezw. welcher Nation die Priorität der ersten Kautschuk-Synthese gebührt, nimmt Verfasser den richtigen Standpunkt ein, daß an dieser wichtigen Entdeckung verschiedene Forscher in gleichem Maße beteiligt waren und daher keinem das alleinige Prioritätsrecht zusteht. Die Kautschuk-Synthese, d. h. die Polymerisation verschiedener Diolefine zu Kautschuk und kautschukähnlichen Substanzen an und für sich, ist Gemeingut der Wissenschaft.

In der zweiten Abteilung des dritten Teiles wird die große Bedeutung der sog. Begleitstoffe des natürlichen Kautschuks (der Harze, Eiweißstoffe u. a. m.) auch für die synthetischen Kautschuke dargetan und gezeigt, wie dieselben die physikalischen und chemischen Eigenschaften der reinen Kautschuke beeinflussen und in welcher Weise sie den letzteren beigefügt werden müssen, um wirksam zu sein.

Alles in allem, ein wertvolles, äußerst anregendes Buch, das einerseits Zeugnis ablegt von der erfolgreichen Forschertätigkeit des Verfassers und andererseits ein anschauliches Bild von dem gegenwärtigen Stand der Kautschukforschung dem Leser vermittelt. Das Buch kann daher allen Fachgenossen nur wärmstens empfohlen werden. H. Rimpel.

Ueber den Standort der Industrien von **Alfred Weber.** — II. Teil, Heft 2: **Chemische** und **Farben-Industrie** von Dr. **Karl C. Christiansen.** Preis Mk. 3.—. Verlag von J. C. B. Mohr (Paul Siebeck) in Tübingen. 1914.

Der zweite Teil des Alfred Weberschen Werkes, dessen erster Teil, die Reine Theorie des Standorts, seit 1909 vorliegt, soll eine Analyse der Standortsentwicklung der deutschen Industrie seit 1860 enthalten. Im einzelnen wird der zweite Teil neben einer einleitenden Abhandlung des Herausgebers aus Beiträgen seiner Mitarbeiter bestehen, die in erster Linie die Untersuchung der konkreten Standortbildung für einige wichtige Industrien zum Gegenstand haben. Das vorliegende Heft 2 behandelt die chemische Großindustrie, im engeren Sinne, unter welcher die Industrie der Alkalien, Säuren und Teerfarben verstanden sind.

Bei der Spezialdarstellung des Standortes sind zu berücksichtigen: der Bezug des Rohmaterialien und Zwischenprodukte, die Versorgung mit Kraft und Hilfsmaterialien, die Konzentration (d. h. die Zusammenziehung der Produktion verschiedener Artikel in einem Betriebe) und der Absatz. Dagegen kommen die Arbeitskosten bei der chemischen Industrie weniger in Betracht.

Autor findet, daß bei der Schwefelsäure überall die Tendenz zur Konsumorientierung vorhanden ist, eventuell sie sich selbst den Konsum schafft; umgekehrt stellen die chemischen Fabriken, welche sie brauchen — und das ist der größte Teil — sie selbst her und werden so wegen des Bezugs an Schwefelkiesen ans Wasser gezogen. Die Sodafabriken sind rohstofforientiert. Die Ammoniaksodafabriken sind infolge ihrer Lage bei den Salinen und des Mangels von Nebenprodukten auf Soda beschränkt geblieben; die Leblanc-Fabriken haben zur Verwendung ihrer überschüssigen Schwefelsäure fast alle die Superphosphatfabrikation aufgenommen, teils auch noch andere Produkte sich angegliedert. Neben den Kochsalzlagern sind die Fundorte der Kalisalze für Entstehung chemischer Fabriken von großer Bedeutung geworden. — Für die Herstellung von Aetzalkali durch Elektrolyse ist der Hauptstandortsfaktor billige elektrische Kraft, die insbesondere bei Bitterfeld aus Braunkohlen gewonnen wird, womit die Wasserkräfte schwer konkurrieren können.

Die Teerfarbenfabriken liegen alle an großen Flüssen oder sonst am Wasser, nicht nur wegen des billigen Transports der Rohmaterialien, sondern vor allem wegen des großen Wasserverbrauchs; am einfachsten und billigsten ist es natürlich, das Wasser

direkt aus den Flüssen zu pumpen. Auch muß das gebrauchte (häufig noch verunreinigte) Wasser wieder abfließen — am besten in einen großen Flußlauf. Diese beiden Tatsachen, der Wasserverbrauch und die Notwendigkeit, das gebrauchte Wasser wieder fortzuschaffen, wirken zusammen, um die Fabriken von der Kohle fort an die Flußläufe zu ziehen, wo jedenfalls heute und für die Zukunft ihr optimaler Standort ist. Dabei ist es ein besonders günstiger Nebenumstand, daß diese Lage auch meistens gestattet, die großen Mengen von Rohmaterialien, bes. Kohle und Pyrite, auf sehr billige Weise heranzuschaffen. Um die Teerfarbenfabriken herum liegen Fabriken von anorganischen Massenartikeln und von Präparaten, bei denen eine große Nachfrage zur Massenproduktion geführt hat.

Der zweite Teil des Buches behandelt — in etwas gedrängterer Form — den Standort der Pigmentfarben-Industrie. Diese, untereinander unabhängigen Industrien, ballen sich an denselben Orten zusammen; zunächst sind es die Wasserstraßen in Verbindung mit Konsumzentren; so haben Berlin und der Rhein die Buntfarben angezogen. Der Niederrhein hat noch den Vorteil, daß der Transport vom und zum Meere leichter ist und daß die Kohlen nicht weit von seinen Ufern gewonnen werden. Das hat ihn erst eigentlich zum Zentrum der Farbenfabrikation gemacht; zu den Buntfarben gesellten sich Zinkweiß, Lithopone, Ultramarin und die Bleifarben. — In Oberschlesien haben die Kohlen und die Exporterleichterung (durch die Grenze) ebenfalls Zinkweiß- und Lithoponefabrikation entstehen lassen. Dagegen hat das alte Zentrum der Pigmentfarben-Industrie, der Harz und Thüringen mit seinen Erden und Mineralien, nur noch Reste vergangener Zeiten aufzuweisen.

Die Bronzefarben-Industrie hat ihren Zentralsitz in Nürnberg, die Betriebe selbst sind an Flüssen mit Gefäll installiert, möglichst in der Nähe Nürnbergs, mit Rücksicht auf die Arbeiter. -a

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-Patent Nr. 268627 vom 26. XI. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln. Verfahren zur Herstellung alkoholischer Azetylzelluloselösungen. Zusatz zum Patent 256922. Durch das Patent 256922, Kl. 22h, ist ein Verfahren zur Herstellung von Azetylzelluloselösungen geschützt, das darin besteht, daß man Azetylzellulosen bei Gegenwart von Chlorzink oder Rhodansalzen in Alkoholen löst. Es wurde nun gefunden, daß in diesem Verfahren das Chlorzink und die Rhodansalze auch durch Zinntetrachlorid oder Antimontrichlorid ersetzt werden können. Man gelangt so zu technisch wertvollen Lösungen. Beispiel: 1. Zu einer Lösung von 40 Teilen Zinntetrachlorid in 60 Teilen Alkohol werden 10 Teile azetonlösliche Azetylzellulose gegeben. Man erhält so eine klare Lösung. 2. 5 Teile chloroformlösliche Azetylzellulose werden zusammen mit 50 Teilen Antimontrichlorid und 50 Teilen Alkohol zur Lösung gebracht. Die Mengenverhältnisse können in weiten Grenzen schwanken. K.

D. R.-Patent 268101 vom 11. II. 1913, Zus. z. D. R.-Patent 255519. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Isopren. Auch die Methylbutenoläther, die bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf 2.4-Dibrom-2-methylbutan oder 3-Brom-2-methylbuten (2) entstehen, liefern, wenn man sie bei höherer Temperatur und zweckmäßig unter vermindertem Druck mit Mitteln behandelt, die katalytisch Säure abzuspalten vermögen, Isopren. Man trägt z. B. in ein evakuiertes, mit Tonerde gefülltes und auf 400° geheiztes Rohr mittels Tropftrichters den aus 2,4-Dibrom-2-methylbutan und alkoholischem Kali erhältlichen ungesättigten Aether vom Siedepunkt 125° derart ein, daß im Verdampfungsraum ein Vakuum von etwa 50 mm bestehen bleibt. Die das Kontaktrohr verlassenden Dämpfe passieren eine eisgekühlte Schlange, in der die Hauptmenge des gebildeten Wassers sich kondensiert, werden dann in einem Trockenturm getrocknet und in einer mit Kohlensäuretoluolmischung umgebenen Vorlage auf -80° gekühlt, wodurch fast alles Isopren zur Kondensation gelangt. Das die Vakuumpumpe verlassende Gas führt noch geringe Mengen Isopren mit sich, die sich durch eine abermalige Tiefkühlung verdichten lassen, und besteht nach deren Entfernung aus nahezu reinem Aethylen. S.

D. R.-Patent 268102 vom 19. XI. 1912, Zus. z. D. R.-Patent 251216. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Isopren. Nach dem Hauptpatent wird as-Dimethylallen bei höherer Temperatur und zweckmäßig im Vakuum über Tonerde oder Tonerde haltige Stoffe geleitet, wobei sich das Dimethylallen unter Verschiebung der beiden Doppelbindungen im Molekül in das isomere Isopren umlagert. Es wurde gefunden, daß sich in analoger Weise auch das ähnlich konstituierte Isopropylazetylen in Isopren überführen läßt, indem sich die dreifache Bindung des ersteren in zwei konjugierte Doppelbindungen umwandelt. Es wird ein heizbares, mit Tonerde in Stücken beschicktes Rohr einerseits mit einem Tropftrichter, andererseits mit einer auf -80° gekühlten Vorlage und diese wiederum mit einer Vakuumpumpe verbunden. Nachdem der Apparat evakuiert und das Rohr auf 400° erhitzt ist, läßt man Isopropylazetylen (S. P. 28°) derart in das Rohr eintropfen, daß ein Vakuum von 40—50 mm bestehen bleibt. Dem in der Vorlage sich kondensierenden Isopren können etwa beigemengte geringere Anteile von unverändertem Isopropylazetylen durch Schütteln mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung entzogen werden. Man erhält leicht Ausbeuten von 80 pCt. S.

D. R.-P. Nr. 269787 vom 16. XII. 1908. Glanzfäden-Akt.-Ges. in Berlin. Verfahren zur Herstellung haltbarer Kupfersalze für Kupferoxydammoniakzelluloselösungen. Man kann bei der Herstellung der Kupferoxydammoniakzelluloselösungen die künstliche Kühlung entbehren und ein haltbares Kupfersalz erhalten, wenn man Kupfersulfatlösungen mit einer zur vollständigen Fällung der Kupfersalze ungenügenden Menge Natronlauge versetzt und dann gelöstes Bikarbonat oder andere saure Salze zusetzt, wobei die Fällung der Kupfersalze durch weiteren Zusatz von Natronlauge nach dem Bikarbonatzusatz vollendet werden kann. Bei dieser Art der Ausfällung hat sich gezeigt, daß das Bikarbonat nicht in Karbonat übergeführt wird und dann wie dieses wirkt, sondern daß es ein eigenartiges Kupfersalz ausfällt. Man erhält aus dem so hergestellten Kupfersalz, das vielleicht ein Gemisch von basischem Sulfat, basischem Karbonat und Hydroxyd ist, aber auch eine besondere — möglicherweise lose — Verbindung sein kann, mit Leichtigkeit 15prozentige Spinnlösungen, die sich besonders gut zur Herstellung von Kunstseiden u. dgl. eignen, weil die Lösungen infolge des niedrigen Ammoniak- und des hohen Zellstoffgehaltes außerordentlich viskos und fadenziehend sind und schon mit bedeutend schwächeren Fällmitteln als sonst Gebilde unmittelbar ausgefällt werden können. Besonders gut eignet sich das neue Kupfersalz auch zur Auflösung von Zellstoff, der mit anderen Pflanzenstoffen versetzt ist. Die Temperatur, d. h. die Reaktionswärme, braucht weder bei der Fällung des Kupfersalzes noch bei der Auflösung des Zellstoffs herabgesetzt zu werden. Ebenso wird viel Ammoniak infolge der leichten Löslichkeit erspart. Man setzt z. B. einer Lösung von 370 g zermahlenem Kupfersulfat ($CuSO_4 + 5H_2O$) in zwei Liter Wasser erst 130 ccm Natronlauge von 40° Bé. mit 1500 ccm Wasser verdünnt, dann 25 g in Wasser gelöstes doppelkohlensaures Natron und endlich noch weitere 45 ccm Natronlauge von 40° Bé. hinzu. Im ganzen werden also 175 ccm Natronlauge von 40° Bé. in zwei Gaben verwendet. Nun trennt man die Flüssigkeit von dem entstandenen Kupferniederschlag ab, wobei man jetzt schon 200 g fein zerschnittene Zellulose hinzufügen kann, um leichter auspressen zu können. Das Kupferoxydhydrat verbindet sich hierbei lose mit dem Zellstoff. Das möglichst trocken abgepreßte Zellstoffkupfersalz verarbeitet man nun mit 660 ccm Ammoniak von spezifischem Gewicht 0,888 (= 175 g NH_3) zu einem gleichmäßigen Brei und setzt dann zur Neutralisierung der Kohlensäure (in Gestalt von Kupferkarbonat) und des basischen Sulfats noch 48 ccm Natronlauge hinzu, wodurch sofort völlige Auflösung eintritt. S.

D. R.-Patent Nr. 268647 vom 1. XI. 1912. Firma Fr. Gruner in Esslingen a. N. Verfahren zum Bleichen und Eindicken von Oelen und Fetten. Es hat sich gezeigt, daß bei Anwendung des Ozons in statu nascendi sich der Oxydationsprozeß der Oele und Fette sehr rasch und glatt vollzieht. Man verfährt hierbei am besten in der Weise, daß man das Bleichgut zwischen die Entladungsflächen bringt und die Entladungen unmittelbar hindurchschickt, wobei durch die das Oel in ununterbrochenem Strom durchsetzenden Entladungen (am wirksamsten sind die sogenannten „stillen" oder Büschelentladungen) das Bleichprodukt in lebhaft wallende Bewegung versetzt wird, die wegen der fortdauernd raschen Erneuerung der absorbierenden Oberfläche eine weitgehende Ausnutzung des naszierenden Ozons ermöglichen. Die üblichen Hochspannungen von 10000 bis 20000 Volt liefern jedoch keinerlei Resultate, da Oele und Fette, zwischen die Entladungsflächen gebracht, eine Entladung wegen ihrer großen Isolationsfähigkeit verhindern. Verschiedene Versuche in dieser Richtung zeitigten nun aber das überraschende Resultat, daß Hochspannungsentladungen durch Oele und Fette hindurch sehr wohl möglich sind, sobald Hochspannungen von 50000 bis 100000 Volt und darüber verwendet werden. Je höher also die Spannung des elektrischen Stroms und je größer die Frequenz, durch desto höhere Oelschichten ist eine Entladung unter Ozonbildung möglich und desto größere Mengen können zu gleicher Zeit verarbeitet werden. Bei Ausführung des Verfahrens wird das zu bleichende Produkt am zweckmäßigsten in Wannen untergebracht, deren Boden die eine Elektrode bildet, während die zweite Elektrode über der Wanne angeordnet ist und zweckmäßig die Form eines Rahmens oder Gitters erhält. Das neue Verfahren zeichnet sich durch seine große Wirtschaftlichkeit den bekannten Verfahren gegenüber aus, und die auf diese Weise hergestellten Oele und Fette besitzen alle Eigenschaften der natürlich gebleichten und eingedickten Produkte. K.

D. R.-Patent Nr. 268947 vom 21. II. 1913. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln. Verfahren zur Darstellung eines dem Hartgummi ähnlichen Produkts. Zusatz zum Patent 266618. Durch die Patente 266618 und 268387 sind Verfahren zur Herstellung eines dem Hartgummi ähnlichen Materials geschützt, darin bestehend, daß man das von Kondakow im Journal für praktische Chemie, Band 64, Seite 109/110 beschriebene Polymerisationsprodukt des β-γ-Dimethylbutadiens in Gegenwart von Piperidin, seinen Homologen und Deri-

vaten vulkanisiert. Es wurde nun gefunden, daß euch andere aliphetische Amine, sowohl solche mit offener, als auch geschlossener Kette, und ihre Derivete dieselbe Wirkung aussuüben vermögen. Beispiel 1: 100 Teile Kondakowsches Produkt werden mit 1 Teil Tetramethylendiamin und 50 Teilen Schwefel auf der Walze gemischt. Die Masse wird darauf 3 Stunden auf 143° erhitzt. Man erhält ein vorzügliches hartgummiähnliches Meterial. Beispiel 2: 100 Teile Kondakowsches Produkt werden mit 1,5 Teilen des Additionsproduktes aus Schwefelkohlenstoff und Pyrrolidin und 40 Teilen Schwefel auf der Walze gemischt. Nechdem man die Masse 2 Stunden auf etwa 155° erhitzt hat, erhält man ein gutes Hartgummiersatzmittel. K.

D. R.-P. Nr. 269193 vom 28. XII. 1909. Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges. in Radebeul b. Dresden. Verfahren zur Darstellung von Zelluloseestern der Fettsäuren. Das Verfahren besteht darin, daß man Gemische von Zellulose oder ihr nahestehenden Umwandlungsprodukten und Fettsäureanhydriden bei Gegenwert oder Abwesenheit von Verdünnungsmitteln mit Sulfurylchlorid oder anderen Chloriden der Schwefelsäure behandelt. Das Sulfurylchlorid wirkt nicht in der Weise zersetzend auf Zellulose und Acetylzellulose wie Schwefelsäure und die Phosphorchloride, man kann deshalb ohne große Vorsichtsmaßregeln arbeiten. Des Verfahren hat den weiteren Vorteil, daß men schon mit halb soviel und noch weniger Azetanhydrid zu guten, technisch brauchbaren Azetylzelluloselösungen gelangen kann als beim Azetylieren mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Das Sulfurylchlorid kann genz oder teilweise durch andere Chloride der Schwefelsäure, z. B. Pyrosulfurylchlorid, Chlorhydrin usw. ersetet werden. Es werden z. B. 10 Teile Zellulose in Form von Baumwolle, Zellstoff oder sonstigen Zelluloseprodukten mit 18—20 Teilen Essigsäureanhydrid, etwa 40—80 Teilen Eisessig und 0,25 bis 5 Teilen Sulfurylchlorid auf 50—80° erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. S.

Französisches Patent Nr. 460472. D. Rosenblum und Leon Brech und Edmund Tyborowski. Verfahren zum Entharzen von Holz. Das Holz wird in geschlossenen Gefäßen erhitet und dann der Einwirkung von Wasser, Harzlösungsmitteln und Ammoniak ausgesetet. K.

Französisches Patent Nr. 461287. Pierre Mercier. Verfahren, um Kolloide unlöslich eu machen. Die Kolloide wie Gelatine, Kasein, Eiweiß und Blutserum werden, ohne daß man sie der Einwirkung von Licht aussetet, mit einem Chromat oder Bichromat und einer reduzierenden Substanz (Hydochinon, Brenzkatechin, Eisenselsen, Resorcin, Sulfit), eventuell auch mit Trioxymethylen im Gemisch mit einem Sulfit oder Bisulfit behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 460611. Hugo Buneel. Verfahren zur Behandlung von Knochen, die zur Gelatineherstellung verwendet werden sollen. Die mittelst Salzsäure oder einer anderen Säure mazerierten Knochen werden mit Natriumsuperoxyd oder -perkarbonat oder anderen Alkali- oder Erdalkalisuperoxyden oder -perkarbonaten behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 460807. Andreas Blavinhac. Neues Verfahren der Injektion von Holz. Mittels Leim zusammengefügte Holzstückchen werden mit einem Harzlack, gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel (Teeröle, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Tetrachloräthan usw.) und flüssig genug, um alle Höhlungen der Masse leicht zu durchdringen, behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 460675. Stockhausen Kautschukwerke G. m. b. H. Verfahren zur Herstellung eines Kondensationsproduktes aus Phenol und Formaldehyd. Man führt das noch flüssige oder schmelzbare Anfangsprodukt der Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd mit Hilfe dreiatomiger Metallverbindungen (Eisenchlorid, Aluminiumchlorid) in eine feste, unschmelzbare und unlösliche Masse über. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1076322. Walther Schoeller und Walther Schrauth in Berlin (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld). Verfahren zur Konservierung von Holz. Das Holz wird mit einer Lösung einer nichtionisierbaren, giftigen organischen Metallverbindung, in der das Metall direkt mit Kohlenstoff verbunden ist (z. B. Anhydrid der Oxyquecksilberessigsäure oder der Oxyquecksilberbenzoesäure, Oxyphenylenquecksilberoxyd, Oxyorthonitrophenylenquecksilberoxyd, Dioxyarsenobenzol, Paraminophenylarseniksäure usw.) imprägniert und diese Verbindung alsdann in eine unlösliche Form übergeführt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1076553. Louis Dautreppe in Brüssel. Verfahren zum Imprägnieren von Holz. Das Holz wird nach und nech der Einwirkung immer konzentrierter werdender Alkalisilikatlösungen ausgesetzt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1059879. Frank Marion Kennedy in Clarendon, Arkansas. Verfahren zur Verhinderung des Schimmeln in geformtem Holz. Das Holz wird mit Dampf behandelt und dann unter Druck gesetet. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

Amerikanisches Patent Nr. 1062426. William J. Watkins in Forth Worth (Texas). Masse zum Verschließen von Oeffnungen (in Automobilluftschläuchen usw.) Man mischt Fasen (Holzfasern, Baumwolle, Asbest usw.) mit Dextrin, Gummi arabicum, Schellack, Methylalkohol, Ammoniakwasser, Zedernöl und Wesser. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1062535. Thomas S. Cansey in Arlington (V. St. A.). Masse, die in die inneren Rohre des Automobilpneums o. dgl. eingeführt werden soll, um sie gegen Verletzungen zu sichern. Die Masse besteht aus einem Gemisch von Dextrin, gemahlenem Asbest, Magnesia, Glyzerin, Methylalkohol und Wasser. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R.-P. Nr. 270051 vom 12. III. 1911. La Société anonyme pour la fabrication de la soie de Chardonnet in Besançon, Doubs, Frankr. Verfahren zum raschen Verspinnbarmachen von rohen Zellulosexanthogenatlösungen. Die Erfindung bezweckt, die bisher notwendige Reifung der Xanthogenatlösung durch Aufbewahren in der Ruhe zu umgehen. Es geschieht dies durch Versetzen der Xanthatlösung mit neutralen Salzen. Man kann alle neutralen Salze verwenden, welche die als Lösungsmittel dienende Base zu binden vermögen, ohne eine Zersetzung oder Koagulation des Xanthates herbeizuführen. Besonders haben sich Ammoniumsalze, z. B. Ammoniumsulfat oder Ammoniumchlorid, als geeignet erwiesen. Hierbei wird freies Ammoniak gebildet. Bei der Verwendung von Magnesiumsalz bildet sich unlösliche Magnesia, die durch Filtration o. dgl. von der Xanthatlösung getrennt werden kann. Man kann auch Salze verwenden, deren Base in Aetznatron löslich ist. Bei der Verwendung eines Zinksalzes wird beispielsweise Zinkoxyd frei, welches in Lösung geht. Die Art des zugesetzten neutralen Salzes ist derartig zu wählen, daß nur überschüssige Base gebunden wird und eine Koagulation des Xanthates nicht eintritt. Dadurch, daß keine Koagulation der Xanthatlösung eintritt, unterscheidet sich das vorliegende Verfahren von der bekannten Anwendung der Salze oder Säuren zur Koagulation der Xanthatlösung nach der Verspinnung oder der bisher angewendeten Ansäuerung. Die Benutzung der Salze nach dem vorliegenden Verfahren erfolgt demnach in derartiger Menge, daß eine Koagulation der Xanthatlösung nicht stattfindet und eine unmittelbar zum Verspinnen ohne vorherige Reifung durch Lagerung geeignete Lösung entsteht. Zur Ausführung des Verfahrens kann man beispielsweise die in bekannter Weise erhaltene Xanthatlösung, welche etwa 8 Prozent NaOH enthält, unmittelbar nach der Herstellung in einem eine gründliche Durchmischung gestattenden Mischapparat mit einer Lösung von Ammoniumsulfat versetzen. Die Menge des eingeführten Ammoniumsulfats soll ungefähr 3 Prozent der Lösung betragen. Die Menge des zugesetzten Salzes kann je nach der Menge der ursprünglichen, in der Xanthatlösung vorhandenen Natronmenge schwanken und soll in allen Fällen ganz gering sein, um keine Koagulation der Maße hervorzurufen. Man kann das Verfahren im luftleeren Raum ausführen, um die Entwicklung von Blasen zu vermeiden und entwickelte Gase, wie z. B. Ammoniak, möglichst vollständig zu entfernen. Eine Erwärmung während der Behandlung wird vorteilhaft zwecks Vermeidung der Koagulation unterlassen. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-P. Nr. 269240 vom 27. II. 1912. Zus. z. D. R.-P. Nr. 249947. Dr. K. Gottlob in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von zur Ueberführung in Kautschuk oder kautschukartige Massen geeigneten Kohlenwasserstoffen. Nach dem Hauptpatent (s. Kunststoffe 1913, Seite 16) werden Terpene der lokalen Einwirkung einer Energiequelle ausgesetzt, aus deren Bereich der Kohlenwasserstoff dann unmittelbar nach seiner Bildung entfernt wird. Man kann wesentlich bessere Ausbeuten an den ungesättigten Kohlenwasserstoffen erhalten, wenn man die Terpene, ehe man sie der Einwirkung der Energiequelle aussetzt, längere Zeit unter Druck auf höhere Temperatur, z. B. 4 Stunden auf 250° erhitzt. Während man z. B. aus amerikanischem Terpentinöl nach dem Verfahren des Hauptpatentes ohne vorheriges Erhitzen unter Druck 20—30 Proz. zu Kautschuk polymerisierbarer Substanz erhält, erhält man aus demselben Oel, das im Autoklaven 4 Stunden auf 250° erhitzt war, nahezu 40 Proz. Ausbeute. S.

D. R.-Patent Nr. 268630 vom 30. VII. 1912. Christian Eduard Anquetil in Marseille, Frankr. Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk oder kautschukähnlichen Massen. Es ist bereits bekannt, daß sich in dem Milchsaft der Apocinaceen, Artocarpaceen, Euphorbiaceen, Sapoteen, Lobeliaceen, Asclepiadeen u. dgl. Polyterpen (Kautschuk) in geringen Mengen befindet. Diese Mengen sind aber derartig unzureichend, daß sich die Gewinnung des Kautschuks aus diesen Milchsäften bisher nicht verlohnte. Die Erfindung vermittelt die neue Erkenntnis, daß sich neben den geringen Mengen Kautschuk in den Ausscheidungen der genannten Pflanzen Kohlenwasserstoffe befinden, die sich mittels der für die Hemiterpene üblichen Polymerisationsverfahren in Kautschuk bzw. kautschukähnliche Massen überführen lassen. Es gelingt so, aus diesen Pflanzen in technischem Maßstabe Kautschuk zu gewinnen. Man löst z. B. 100 kg der Grundstoffe in 150 kg Benzol und fügt dieser Lösung eine Substanz zu, welche geeignet ist, das Polymerisieren zu begünstigen, wie z. B. 5 kg Eisessig. Man verrührt dieses Gemisch und setzt es auf die Dauer von 4 Stunden im Autoklaven einer Temperatur von 140 bis 150° C. aus, worauf man die Lösung durch ein feines Sieb filtriert, um die Beimischungen auszuscheiden. Wenn die Mischung zu dickflüssig ist, fügt man so lange Benzol hinzu, bis die Lösung eine sirupartige Konsistenz aufweist, um das Filtrieren zu erleichtern. Um die aus den Kohlenwasserstoffen durch Polymerisation erhaltene kautschukähnliche Sub-

stanz auszuscheiden, gießt man die filtrierte Flüssigkeit in Alkohol, worauf die elastische Masse sich niederschlägt; man sammelt sie und unterwirft sie einer zweiten Waschung mit Alkohol. K.

D. R.-Patent Nr. 268843 vom 24. XII. 1912. Dr. Hugo Hütz in Frankfurt a. M. Verfahren zur Regenerierung von vulkanisierten Kautschukabfällen. Beim Kochen von vulkanisiertem Kautschuk mit α-Dichlorhydrin: $CH_2ClCHOHCH_2Cl$ entweicht reichlich Schwefelwasserstoff. Besser noch arbeitet man in Verdünnung und bei niedriger Temperatur. Einige Beispiele mögen die mannigfaltigen Arbeitsweisen, um regenerierten Kautschuk aus vulkanisiertem zu erhalten, veranschaulichen: 1. 2,8 g Gummischlauch werden mit einer Lösung von 40 g Dichlorhydrin in 150 g Benzol auf dem Wasserbad 15 Stunden erwärmt, danach mit Wasserdampf das Benzol und Dichlorhydrin abgetrieben und der zurückgebliebene regenerierte Kautschuk mit Alkohol gewaschen. 2,4 g Kautschuk werden zurückgewonnen, der sich nach Vermengen mit Schwefel wieder vulkanisieren läßt. 2. 2,5 g Gummischlauch werden mit 50 g Toluol und 15 g Dichlorhydrin unter Ueberleiten von Kohlensäure 6 Stunden gekocht. Die Weiterbehandlung erfolgt wie in Beispiel 1. 3. 2,2 g Gummischlauch werden in kleine Stückchen geschnitten und mit 30 g Epichlorhydrin und 10 g Dichlorhydrin 4 Stunden gekocht. 4. 1,6 g Gummischlauch werden mit 30 g Amylalkohol und 10 g Dichlorhydrin 7 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, zum Schluß noch 1/2 Stunde gekocht. 5. 1,4 g Gummischlauch werden mit 70 g Benzol und 20 g Dichlorhydrin mit Autoklaven im Paraffinbad erwärmt, bis Benzoldampf aus dem Ventil austritt. Dieses wird nun geschlossen und das Bad 10 Stunden auf 115° erwärmt. 6. 1,4 g Gummischlauch oder Pneumatik werden mit 40 g Benzol oder Toluol und 10 g Monochlorhydrin 15 Stunden gekocht. 7. 2,3 g von einem Gummischlauch, der durch langen Gebrauch im Laboratorium hart und vollständig brüchig geworden war, wird mit 120 g Benzol und 30 g Dichlorhydrin 14 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. 8. In 50 g Glyzerin, das in einem auf 120 bis 140° erhitzten Oelbad erwärmt wurde, wird trockene gasförmige Salzsäure eingeleitet; die Gewichtszunahme betrug etwa 6 g. Die so erhaltene Lösung wurde mit 70 g Benzol oder Toluol überschichtet. 1,6 g Gummischlauch oder Mantel von Automobilbereifung zugegeben und mehrere Stunden im Sieden gehalten. K.

Britisches Patent Nr. 20986/1912. Theodor Seth Wennagel und die Wenjacit-Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Hamburg. Verfahren zur Herstellung einer plastischen, elastischen Masse. Man behandelt Phenol, seine Homologen u. dgl. mit Aldehyden und Ketonen in Gegenwart von Fettseifen, Resinaten o. dgl. und zwar müssen die Seifen in einem Ueberschuß (1/5 des molekularen Aequivalents des Phenols) vorhanden sein. K.

Britisches Patent Nr. 18506/1912. Arthur Heinemann in London. Verfahren zur Herstellung von synthetischem Kautschuk. Man fügt dem Isopren vor oder nach seiner Polymerisierung Aethylazetat in solcher Menge hinzu, die hinreicht, die kautschukähnlichen Stoffe, die nicht wirklicher Kautschuk sind, zu lösen, und den wirklichen Kautschuk zu fällen. K.

Britisches Patent Nr. 24124/1911. Jonas Walter Aylsworth in East Orange (New Jersey). Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Man mischt ein pulverförmiges, gleichmäßiges Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt innig mit einem elastischen Gummi, wie Kautschuk und einem Vulkanisiermittel und erhitzt die Mischung. K.

Französisches Patent Nr. 461007. Philippe-Jule Constant und Jean Baptiste Felix Perrot. Neue transparente, biegsame, unentzündbare Masse, die Zelluloid ersetzen, zu Appreturzwecken dienen und verwebt werden kann. Man behandelt den Saft der Bohnen von Sojâ hispida oder Poi de Chine mit Basen (Ammoniak, Soda, Pyridin), und fügt dann Essig-, Milch-, Phosphor- und Salpetersäure zu bei 350; dann trägt man diese Gemische in eine Aluminiumsulfatlösung (Alaunlösung) ein und kocht dabei. K.

Französisches Patent Nr. 460532. Zieger und Wiegand. Verfahren zur Herstellung von Hohlkörper aus Kautschuk, die die Transparenz des Glases besitzen. Der Kautschukhohlkörper wird zuerst mit Schwefelkohlenstoff behandelt, dann endgültig vulkanisiert und dann von neuem mit Schwefelchlorürdämpfen behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 461232 Arthur Heinemann Verfahren zur Herstellung von synthetischem Kautschuk. Man fügt zu Isopren vor oder nach der Polymerisation Aethylazetat in einer solchen Menge, die genügt, den Kautschuk zu fällen, die übrigen vorhandenen Verbindungen dagegen zu lösen. K.

Französisches Patent Nr. 461093. Fritz Kempter. Verfahren und Apparat zum Extrahieren von Kautschuk aus Pflanzenteilen, die ihn einschließen. Die Pflanzenteile werden allmählich verrieben, während der Saft abgeführt wird. Die Vorrichtung besteht aus einer Reibungswalze, die sich in einem in einem Wasserbad ruhenden Zylinder dreht. K.

Französisches Patent Nr. 460689. Félix Ripeau. Verfahren zur Herstellung von Rohkautschuk. Man bringt den Saft von Kautschukbäumen ohne Druck in kleinen Mengen und allmählich auf die Oberfläche einer zylindrischen Trommel und setzt ihn dabei der Wirkung von Rauch aus. K.

Französisches Patent Nr. 460780. Victor Thomas. Verfahren zum Vulkanisieren von Kautschuk- oder aus ähnlichen Stoffen bestehenden Gegenständen. Man unterwirft diese Gegenstände oder Lösungen der Einwirkung von Schwefel, Sulfiden o. dgl. unter Bestrahlung mit photochemischen (violetten oder ultravioletten) Strahlen. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 62370. Kämmer & Reinhardt in Waltershausen (Thüringen). Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse. Die Masse besteht aus Leim, Glyzerin, Wachs o. dgl. und kristallisiertem, pulverisiertem Gips oder Doppelspat, gegebenenfalls im Gemenge mit anderen Füllstoffen wie gebrannte Magnesia. K.

Schweizerisches Patent Nr. 61929. Compagnie Générale de Phonographes, Cinématographes et Appareils de Précision in Paris. Neue plastische zur Herstellung von Kinematographenfilms bestimmte Masse. Die neue Masse besteht aus einer Lösung eines Zelluloseesters (Azetylzellulose) in einem Aetheroxyd des Glyzerins. K.

Schweizerisches Patent Nr. 62071. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kautschuk. Das Erwärmen des Isoprens wird in Gegenwart einer viskosen Flüssigkeit (Lösung von Eieralbumin, Stärke oder Gelatine) vorgenommen. K.

Schweizerisches Patent Nr. 60619. Aktien-Gesellschaft für patentierte Korkstein-Fabrikation und Korksteinbauten vormals Kleiner & Bokmayer in Wien. Verfahren und Kasten zur Herstellung von Korkisoliersteinen und Baukonstruktionsteilen. In einen mindestens auf einer Seite mit für das Bindemittel in flüssigem Zustand durchlässiger Wandung versehen, mit Korkstückchen beschickten Kasten läßt man das Bindemittel in flüssigem Zustande und in überschüssiger Menge eindringen und den Ueberschuß des Bindemittels abfließen, um die Korkstückchen gleichmäßig mit dem Bindemittel zu umhüllen und dadurch einen spezifisch leichten und dabei doch festen Korkisolierstein oder Baukonstruktionsteil herzustellen. Der Kasten muß mindestens eine für das Bindemittel durchlässige Abdeckwandung besitzen und seine Seitenwandungen müssen an der Innenseite mit einer entfernbaren Verkleidung versehen sein, die, nachdem sie mit einem gebildeten Stein, an dem sie durch das Bindemittel festklebt, herausgenommen worden ist aus dem Kasten, vom Stein abgezogen werden kann. K.

Schweizerisches Patent Nr. 61928. Arthur Heinemann in London. Verfahren zur Herstellung von synthetischem Kautschuk mit Hilfe von Isopren. Dem Isopren wird vor seiner Ueberführung in Kautschuk ein Eiweißstoff (Keratin, Pepton) zugesetzt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1074432. Fritz Hofmann, Carl Coutelle, Kurt Meisenburg und Konrad Delbrück in Elberfeld. Kautschuksubstanz. Die Sebstanz ist ein polymethylierter Erythrenkautschuk, der löslich in Kohlenteerbenzin und unlöslich in Alkohol ist. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1073845. Carl Coutelle in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Stoffe. Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe werden der Einwirkung eines bereits außen oxydierten Alkalimetalls ausgesetzt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1073527. Joseph Barton Scammel in London. Kautschukersatz. Man taucht Zellulose in eine Fettsäure, entfernt den Ueberschuß der letzteren, setzt alsdann die Zellulose zu einem durch Schwefelchlorür vulkanisierbaren Oel, so daß die Zellulose gelöst wird und die gebildeten Säuren neutralisiert werden. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1076325. Connord O. Stinebaugh in Seattle (Washington). Masse für Automobilbremsschuhe. Man mischt gepulverte Holzkohle, Portlandzement, Gips und gepulverten Graphit und setzt Blut, das mit Schwefelsäure gut durchgerührt worden ist, hinzu. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1058056. Carl Harries in Kiel. Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Stoffe. Man unterwirft Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe der Einwirkung eines alkalibildenden Metalls. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Der deutsche Außenhandel in Linoleum hat sich in den beiden letzten Jahren wie folgt entwickelt:

Art der Ware	Dezember 1913 dz	Januar bis Dezember 1913 dz	Januar bis Dezember 1912 dz
Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, in der Masse einfarbig, unbedruckt:			
Gesamteinfuhr	4	1107	410
Wert in 1000 Mk.	0	66	25
Zollfrei (Rückwaren)	—	57	11
Zollsatz 10 Mk	4	1050	399

Art der Ware	Dezember 1913 dz	Januar bis Dezember 1913 dz	Januar bis Dezember 1912 dz
Davon aus:			
Großbritannien	4	204	347
Gesamtausfuhr	**6 475**	**70 390**	**52 600**
Wert in 1000 Mk.	394	4 177	3 316
Davon nach:			
Dänemark	503	5 354	3 413
Großbritannien	778	8 442	3 283
Niederlande	149	3 258	3 693
Oesterreich-Ungarn	86	2 138	2 245
Schweiz	269	3 918	3 205
Japan	767	2 958	3 599
Ver. Staaten von Amerika	3 254	36 023	24 977
Desgleichen: in der Masse einfarbig, bedruckt:			
Gesamteinfuhr	**8**	**239**	**227**
Wert in 1000 Mk.	1	16	15
Zollfrei (Schiffbau)	—	74	76
„ (Rückwaren)	—	114	18
Zollsatz 12 Mk.	8	51	133
Davon aus:			
Großbritannien	7	111	187
Gesamtausfuhr	**1 355**	**18 511**	**17 873**
Wert in 1000 Mk.	97	1 335	1 305
Davon nach:			
Frankreich	117	1 199	1 778
Niederlande	197	6 459	5 272
Schweden	156	2 505	2 776
Schweiz	143	1 780	1 587
Desgleichen: in der Masse mehrfarbig:			
Gesamteinfuhr	**3**	**166**	**210**
Wert in 1000 Mk.	0	14	18
Zollfrei (Schiffbau)	—	—	4
„ (Rückwaren)	—	141	135
Zollsatz 18 Mk.	3	25	71
Davon aus:			
Frankreich	—	—	59
Großbritannien	—	21	71
Gesamtausfuhr	**6 253**	**88 039**	**90 421**
Wert in 1000 Mk.	534	7 571	7 701
Davon nach:			
Belgien	600	7 375	7 220
Dänemark	543	7 203	7 747
Frankreich	624	7 748	6 100
Großbritannien	444	5 028	5 790
Niederlande	200	7 636	8 431
Norwegen	459	6 364	5 752
Oesterreich-Ungarn	321	4 580	4 051
Finnland	259	6 049	6 929
Schweden	573	7 496	7 332
Schweiz	1 230	16 923	18 159
Argentinien	27	1 020	1 466
Ver. Staaten von Amerika	615	6 167	6 731
Tapeten, Linkrusta usw. aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen:			
Gesamteinfuhr	—	**10**	**16**
Wert in 1000 Mk.	—	1	1
Zollfrei (Rückwaren)	—	1	2
Zollsatz 40 Mk.	—	9	14
Davon aus:			
Frankreich	—	4	12
Gesamtausfuhr	**815**	**8 246**	**4 935**
Wert in 1000 Mk.	59	492	433
Davon nach:			
Schweiz	24	331	691
Ver. Staaten von Amerika	399	2 730	1 699

Unser Export von Linoleumfabrikaten übertrifft somit unsere einschlägige Einfuhr nicht unerheblich; auch zeigt derselbe im letztvergangenen Jahre durchweg eine gesunde Weiterentwickelung.

(Tapeten-Zeitung).

Technische Notizen.

Amylazetat.*)

Amylasetat, $C_5H_{11}\,C_2H_3O_2$, das vorzüglichste Lösungsmittel für Nitrozellulose, entsteht aus Amylalkohol, dadurch daß das OH des Alkohols durch das Essigsäureradikal $C_2H_3O_2$ ersetzt wird. Amylalkohol, $C_5H_{11}OH$, ist der überwiegende Bestandteil der Fuselöle, die als Rückstand bei Rektifikation des Aethylalkohols verbleiben. Von den Isomeren des Amylazetats ist Isoamylazetat dasjenige, mit dem wir es in dem käuflichen Produkt fast ausschließlich zu tun haben. Im Laboratorium läßt es sich in kleinen Mengen herstellen, indem man 1 Teil Amylalkohol und 1 Teil konzentrierte Schwefelsäure erhitzt, und nachdem die Mischungswärme aufs höchste gestiegen ist, 1,5 Teile Eisessig ohne äußere Erwärmung in kleinen Portionen mittels eines Scheidetrichters zugibt. Nachdem sich 2 Flüssigkeitsschichten gebildet haben, wird die obere dekantiert, gewaschen, mit wässeriger Soda neutralisiert und vorsichtig destilliert; der Teil, der über 132° destilliert, wird als Endprodukt aufgefangen, das sich als rein erweist.

Für die früher einzig üblichen Verwendungszwecke, nämlich zu Parfümerien und als Brennstoff für die photometrische Hefnerlampe, wurde Amylazetat auf dem kalten Wege dargestellt. 110 Teile sorgfältig raffiniertes Fuselöl werden mit 85 Teilen Schwefelsäure von 66° Bé. gemischt, und hierzu 80%ige Essigsäure gegeben, oder an Stelle der letzteren 200 Teile Natriumacetat mit 3 Molekeln Kristallwasser; in diesem Falle wurde die Mischung Amylalkohol-Schwefelsäure zu dem Natriumazetat hinzugeschüttet und kräftig durchgerührt. Die Schwefelsäure wirkt als wasserentziehendes Mittel. Man läßt über Nacht stehen, entfernt die oben schwimmende Flüssigkeitsschicht, neutralisiert sie mit Sodalösung und unterwirft sie zur Trennung von dem zurückgebliebenen Amylalkohol einer langsamen Destillation, bei der zuerst ein wässeriger Bestandteil, dann reines Amylazetat übergeht. Sollen die geringen Anteile von intakt gebliebenem Fuselöl entfernt werden, so wird das Amylazetat nochmals mit einem Alkaliazetat und Schwefelsäure behandelt, um auch den Rest noch in Azetat überzuführen. Die Ausbeute beträgt 85 Gewichtsprozente der theoretischen, von 100 kg raffiniertem Fuselöl erhält man 126 kg gereinigtes Acetat. — Seitdem aber Amylazetat als Lösungsmittel in großem Maße (in den Vereinigten Staaten jährlich ca. 18000 hl) Verwendung findet und infolgedessen der Preis des früheren Abfallproduktes Fuselöl enorm stieg, ist diese Art der Darstellung auf kaltem Wege nicht mehr üblich. Man hat sie durch ein neues Verfahren mit Erhitzung ersetzt, bei dem anstelle der Essigsäure bezw. des Natriumazetats das billigere Calciumazetat gebraucht, die bei der Reaktion erforderliche überschüssige Essigsäure regeneriert und auch aus dem wässerigen Destillat das Amylazetat abgesondert wird.

Die Reaktion wird nach diesem Verfahren in einer heizbaren Retorte ausgeführt, die das vierfache Volumen wie das eingegossene Fuselöl haben muß. Die folgenden Angaben sollen sich auf 1000 l Fuselöl beziehen, und zwar rohes Fuselöl, weil die Raffinierung von Fuselöl nicht weniger kostet als die nachherige Abscheidung der niederen Alkoholazetate. Die 1000 l rohes Fuselöl werden zuerst in einem eisernen oder bleiernen Kessel mit 93 kg Schwefelsäure von 63° Bé. gemischt, die Mischung bleibt zum Abkühlen 12 bis 24 Stunden stehen. Dies ist erforderlich, weil sonst bei der Reaktion in der Retorte wegen der großen Wärme Verdampfungsverluste entstehen würden; diese würden auch auftreten, wenn man stärkere Schwefelsäure als von 63° Bé. verwendete, die dann außerdem mit den Spuren von Teer im Kalziumazetat Schwefeldioxyd und andere schwer entfernbare Schwefelverbindungen bilden würde. Ist die Mischung Schwefelsäure-Fuselöl abgekühlt, so läßt man sie in die Retorte einlaufen, die vorher mit 104 kg grauem Kalziumazetat (braunes Kalziumazetat ist zwar billiger, aber wegen seines höheren Teergehaltes nicht zu empfehlen) beschickt wurde, rührt um, um das Anbacken des entstehenden Kalziumsulfates zu vermeiden, und kittet den Deckel auf. Durch einen zweischaufligen Rührer hält man den Inhalt in langsamer Bewegung und erhitzt ihn zunehmend mit Dampf von 6 bis 7 Atmosph. Ein übriges tut die Reaktionswärme zur Erhitzung; die normale Temperatur in der Retorte soll etwa 115° betragen. Die Retorte endet in ein Y-förmiges Rohr, dessen beide Enden durch Ventile verschließbar sind. Das eine führt nach einem Rückflußkühler, in dem die Dämpfe verdichtet werden und zur Retorte zurücklaufen. Dies bezweckt, daß möglichst der ganze Inhalt gleichmäßig die Höchsttemperatur erreicht und so die Ausbeute an Acetat größer wird. Andererseits soll auch die Temperatur nicht zu hoch steigen und nicht länger als notwendig andauern, weil sich sonst leicht störende Schwefelverbindungen bilden. Sobald es daher Zeit ist (nach der Beobachtung am Rückflußkühler), öffnet man das Ventil des anderen Rohrendes und läßt die Dämpfe nach der Vorlage für die erste Fraktion strömen.

Die erste Fraktion besteht aus 500 bis 600 l einer wässerigen und 1250 l einer öligen Schicht. Sie ist bedeutender, wenn rohes als wenn raffiniertes Fuselöl verwendet wurde, und das Verhältnis und die Zusammensetzung der beiden Schichten hängt von der Art des Rührens und der Zusammensetzung des Fuselöls ab. Die wässerige Schicht enthält 12 bis 15%, die ölige 6 bis 8% freier Essigsäure. Man läßt nachher Dampf in den Inhalt der Retorte strömen und leitet das Destillat nach einem besonderen Tank für die zweite Fraktion, solange bis der wässerige Anteil 98 bis 99% beträgt. Die zweite Fraktion besteht dann aus 750 l Wasser mit 4 bis 5% Essigsäure und 50 bis 100 l einer öligen Schicht mit 1 bis 2% Essigsäure. Der Rückstand in der Retorte wird gleich nach Beendigung der Destillation durch Anzapfen des Bodens entleert und als Abfall bei Seite geschafft, da sich eine Wiedergewinnung von Säuren aus ihm nicht lohnt.

Die wässerige Schicht der ersten Fraktion wird von der der zweiten getrennt, aber sonst in ähnlicher Weise behandelt. Man läßt sie zu einem unterhalb gelegenen irdenen oder kupfernen Tank laufen, und man setzt sehr allmählich (um Reaktionswärme und damit Verdampfungsverluste hintanzuhalten) und unter stetem Umrühren

*) Nach „Nitrocellulose Industry“, 5. und 6. Kapitel, von E. C. Worden, London 1911, deutsch bearbeitet von Hans Boerner.

feste Soda oder ein anderes Alkali zu, bis sich mit Lackmus alkalische Reaktion erzielt. Nach einigen Stunden scheidet sich auf der Oberfläche eine dünne Schicht von Amylazetat ab, die entfernt wird. Der Rest läuft in einen Destillationsapparat ab, der ähnlich dem in der Aetherfabrikation gebrauchten ist. Durch Wasser von 75 bis 80° werden hier die leichter siedenden Azetate und Alkohole zur Verflüchtigung gebracht, nach einer Kühlschlange geleitet und dort abgeschieden. Nachher läßt man stehen, wodurch sich der größte Teil des Wassers von dem Amylazetat trennt, und entwässert dieses noch vollständig unter Umrühren mit Chlorcalium.

Die ölige Schicht der ersten Fraktion wird mit trockener kalzinierter Soda behandelt, solange sich noch Aufbrausen zeigt, und dann unter kräftigem Umrühren mit einer heißen Lösung von kalzinierter Soda versetzt, bis eine daraus entnommene und ausgewaschene Probe, titriert mit Phenolphtalein als Indikator, nicht mehr als 0,03% Essigsäure zeigt. Es ist wegen der verbreiteten Verwendung zu Lacken für polierte Metallflächen wichtig, daß die Lösungsmittel keinen größeren Säuregehalt aufweisen. Die ölige Schicht der zweiten Fraktion ist von einer einzigen Charge nicht bedeutend genug; man sammelt sie daher an, behandelt sie aber sonst in gleicher Weise.

Das neutralisierte, aber rohe Azetat muß noch einmal destilliert werden, aber der größeren Reinlichkeit halber in einer anderen als der ersten Retorte. Das erste Distillat ist von milchiger Färbung, beim Stehen scheidet sich Wasser ab, der Rest von Wasser wird durch Zusatz von Chlorcalcium entfernt. Der zweite Teil des Destillats kommt klar, trübt sich aber mit einem kleinen Zusatz von Benzin und zeigt dadurch an, daß er noch Wasser enthält, das mit Chlorcalcium entfernt wird. Den wasserfreien Rückstand, etwa 2% des Ganzen, läßt man für die nächste Charge in der Retorte. Amylazetat gilt als verkaufsfähig, wenn es sich mit der doppelten Menge Benzin nicht trübt.

Die neutralisierte Essigsäure wird zuerst erhitzt, um Alkohole und Azetate abzudampfen und wiederzugewinnen, und dann nach flachen dampfgeheizten Abdampfschalen geleitet. Alkalische Reaktion infolge des Sodaüberschusses wird durch vorsichtige Zugabe von schwacher Essigsäure aufgehoben (weil sich sonst zuerst Soda abscheidet und einen die Wärmeleitung störenden Wandbelag bildet), und sobald die Konzentration soweit ist, daß sich Salz abscheidet, läßt man in der Kälte das Natriumazetat auskristallisieren. Der Ertrag an neutralisiertem Amylazetat, nachdem das Wasser durch Absetzen entfernt wurde, ist 1220 bis 1350 l aus einer Charge von 1000 l rohem Fuselöl. Er hängt übrigens sehr von der Zusammensetzung des Fuselöls, von der Beobachtung auch der scheinbar geringfügigsten Vorschriften und endlich von dem Geschick des technischen Leiters ab, den Umwandlungsprozeß auch entsprechend der Zusammensetzung des vorliegenden Fuselöls zu modifizieren. Wenn man die Abschreibung der Anlage und die Verzinsung des Kapitals berücksichtigt, kommt den Fabrikanten bei ökonomischer Durchführung des Verfahrens 1 t Amylazetat auf 108% vom Preise einer Tonne rohen Fuselöls zu stehen; normale Zusammensetzung des letzteren vorausgesetzt. Dieses Amylazetat ist zwar nicht ganz frei von niederen Alkoholacetaten; indessen gilt im Handelsgebrauch als Amylazetat jedes Produkt, das durch Acetierung von Fuselöl erhalten wurde. Die niederen Acetate stören auch, in geringen Mengen, nicht die Brauchbarkeit des Amylazetats, oder höchstens dadurch, daß sie etwas mehr wasserlöslich sind und in solchen Fällen, wo eine besonders langsame und gleichmäßige Verflüchtigung des Lösungsmittels erwünscht ist wie beim Anstrich von Naturleder. Die Raffinierung des Fuselöls aber, sofern man reinen Amylalkohol und daraus reines Amylazetat erzielen will, stellt sich ökonomisch nicht so günstig, wird aber noch mancherorts betrieben. Das Destillat wird dabei in vier Fraktionen geteilt, die durch Absetzen in Wasser, Amylalkohol und niedere Alkohole geschieden und noch besonders mit Chlorcalcium entwässert werden. Die niederen Alkohole, die vorwiegend in der ersten Fraktion vorkommen, werden als Lösungsmittel für Wachs, Fette, Oele etc. verkauft und erzielen einen verhältnismäßig guten Preis, der einigermaßen noch die Wirtschaftlichkeit der Raffinierung garantiert. Im übrigen sind solche Erwägungen, ob rohes oder raffiniertes Fuselöl wirtschaftlicher ist, ganz von den Zoll-, Fracht- und Preisverhältnissen abhängig (die des Verfassers bezogen sich auf die Vereinigten Staaten) und in zwei verschiedenen Zollgebieten können sie sich gerade umgekehrt verhalten. In einem kg Kartoffelfusel sind enthalten etwa

Normalbutylalkohol	68,54 g
Isobutylalkohol	243,50 „
Amylalkohole	687,60 „
Freie Fettsäuren	0,11 „
Fettsäureester	0,20 „
Furfurol und Basen	0,05 „
	1000,00 g

100 Gewichtsteile Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl- oder Amylalkohol liefern beziehungsweise 231, 191,3, 170, 155,8 und 147,7 Gewichtsteile des entsprechenden Azetats. Von einem Fuselöl der angegebenen Zusammensetzung erhält man dann 92 Gewichtsprozente von dem theoretisch zu erwartenden Betrag, und hierauf gründet sich auch die weiter oben erwähnte Rentabilität von 108 : 100 des Fuselölpreises. Man achte übrigens bei ähnlichen Berechnungen besonders auf die verschiedenen Verhältnisse in den spezifischen Gewichten der Alkohole und der entsprechenden Azetate (z. B. 95%iger Aethylalkohol 0,79, Aethylazetat 0,92, Amylalkohol 0,845, Amylazetat aber nur 0,879!)

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Fuselöl, das immer noch lediglich als Nebenprodukt bei der Darstellung des Aethylalkohols gewonnen wird, eigens herzustellen. Es ist zwar noch nicht gelungen, ein wirtschaftlich gangbares Verfahren auszuarbeiten, doch hat das Problem zu interessanten Untersuchungen und Feststellungen geführt. So geht aus den Arbeiten Pringsheim hervor, daß Fuselöl zwei Ursachen seine Entstehung verdankt, nämlich einmal der Einwirkung der Hefe auf die Zersetzungsprodukte der Eiweißkörper, und dann der Gärung von Buttersäure. Weitere Versuche müßten sich also in der Richtung bewegen, diese beiden Momente im Gärungsprozeß hervortreten zu lassen.

Gereinigtes Amylazetat ist eine farblose, klare, angenehm riechende Flüssigkeit von neutraler Reaktion, mit einem spezifischen Gewicht von 0,8837 bei 0° und von 0,8762 bei 15°—40°, siedet bei 138,5° bis 139° und ist schwer löslich in Wasser. Es löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether, Chloroform und Amylalkohl und ist das wichtigste Lösungsmittel für Nitrozellulosen der meisten Nitrationsstufen, namentlich da wo sie für die Lackbereitung verwendet werden sollen. Als Lösungsmittel für Wachse, Harze, Balsame, feste und flüchtige Oele ist es weniger wirksam als Amylalkohol. Vor den Azetaten der niederen Alkohole hat es unbedingt den Vorrang. Methylazetat kommt in rohem Holzessig vor und kann analog der Darstellung des Amylazetats aus Holzgeist gewonnen werden; die Gewinnung ist jedoch wegen seiner größeren Wasserlöslichkeit und des niederen Siedepunktes kostspielig, und die Flüchtigkeit und die hygroskopische Eigenschaft verbieten seine Anwendung als Lösungsmittel. Aehnliche Nachteile in Herstellung und Verwendung hat Aethylazetat, doch ist es in Verbindung mit Amylazetat vorteilhaft anzuwenden und kann noch an Stelle des Aethers als Lösungsmittel für das Kollodium in den photographischen und verwandten Industrieen eine Zukunft haben. Propyl- und Butylalkohol treten in verhältnismäßig zu geringen Mengen auf, als daß ihre Azetate eigene Bedeutung beanspruchen könnten. Dagegen wirken die Azetate bei ihrem Vorkommen nicht nachteilig auf die Eigenschaften des Amylazetats ein. Isoamylformat, der Ameisensäureester, hat vor dem Azetat voraus, daß es auch Harze usw. gut löst, und kann noch große Bedeutung gewinnen, wenn es bei Verbilligung der Ameisensäure gelingt, die Darstellung ökonomisch zu gestalten.

Sowohl die Flüssigkeit wie die Dämpfe des Amylalkohols sind sehr giftig, doch scheint es, daß der Organismus der Arbeiter, die mit der Fabrikation zu tun haben, sich daran gewöhnt.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

29b. W. 41 318. Verfahren zur Herstellung von Lösungsflüssigkeiten für Zellulose. Max Wassermann, Kalk-Köln. 9. I. 13.

6b. Sch. 42 004. Verfahren zur Herstellung von Fuselöl aus kohlehydrathaltigen Stoffen mit Hilfe von Bakterien. Dr. Joseph Scheckenbach, Charlottenburg. 21. IX. 12.

12o. F. 36 515. Verfahren zur Reinigung von Cyklohexan und seinen Homologen. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. 17. V. 13.

29b. V. 10 780. Verfahren zur Herstellung von Fäden, Films oder Platten. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld. 13. IV. 12.

38h. L. 40 067. Verfahren zum Konservieren von Holz. Wilhelm Lichty, Neustadt a. Haardt. 22. VII. 13.

38h. R. 39 078. Verfahren, um Holz durch Einstechen von Oeffnungen für die Aufnahme der Imprägnierflüssigkeit besser geeignet zu machen. Max Rüping, Berlin. 24. X. 13.

39b. R. 37 528. Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen, insbesondere für Isolationszwecke. August Ragal, Wien. 10. III. 13.

39b. S. 38 239. Verfahren zum Wiederbrauchbarmachen von Altgummi. Dr. Ludwig Sachs, Preßburg-Engeran, Ung. 10. II. 13.

Erteilungen:

12o. 271 147. Verfahren zur Darstellung von Kampfer aus Borneolen. Chemische Fabrik auf Aktien (vormals E. Schering), Berlin. 12. 1. 08.

39a. 270 955. Vorrichtung zur Herstellung von Gummigegenständen, insbesondere Vollgummireifen aus verschiedenartigem Gummipulver. Thomas Gare, Edgbaston b. Birmingham. 29. III. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisierte... (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien) Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pilnikau i. B.), Professor Dr. A. Jungbahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Facsch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Spandau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Frankfurt a. M.), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N.-J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. März 1914 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.-, Ausl. M. 22.-, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redakt. an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bez. sow. für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heyse-Str. 26. | 4. Jahrgang Nr. 6

Frederick Walton

zu seinem achtzigjährigen Geburtstage.

In voller Rüstigkeit kann der greise Erfinder des Linoleums, der englische Ingenieur Frederick Walton in London am 13. März seinen achtzigjährigen Geburtstag feiern. Nimmer rastend ist er auch heute noch darauf bedacht, zum Besten und Wohle der Menschheit zu wirken, und beschäftigt sich deshalb ohne Unterlaß mit der Lösung technischer Probleme. Wir haben in unserer Zeitschrift sein Lebenswerk schon mehrfach gewürdigt und wünschen ihm einen recht langen und glücklichen ferneren Lebensabend. Wir wollen es uns aber nicht versagen, zu seiner weiteren Charakteristik nachstehend einen Brief abzudrucken, den er kürzlich an einen unserer Mitarbeiter gerichtet hat. Das Bildnis, das wir heute von Walton bringen, stammt aus der Zeit, wo er selbst tatkräftig seine Erfindung des Linoleums in die Praxis übertrug.



24. II. 14.

114 Holborn London. E. C.

Felix Fritz Esq.

Triest X. Passeggio di San Andrea. Nr. 50.

Dear Sir

I have received your kind letter to me, in which you show your great interest in Linoleum and in the inventor also. I am at present engaged in solving a difficult problem for a large manufacturing business and my time is much occupied in this work. I am however very wishful to assist you and I will give you a short epitome of my life and family, but if you could wait a few months I might find time to give you a longer description.

I was born in 1834, so you will see I am in my 80th year of age. Sowerby Bridge, near Halifax, Yorkshire is my birthplace. My father was quite an original thinker and a very remarkable inventor. He foretold the germ theory when I was young, which theory has been confirmed by Scientists. He made the first centri-fugal drying machine. He was the Engineer of the largest planing works in England — and this in the year 1837 or about. He was the inventor of the india-rubber wire cards for cottoncarding, and became the largest manufacturer of that article. He also invented the machinery for making these cards, one of the most ingenious machines in existence. I was first engaged in this business at works near Manchester, Lancashire, but as finally my father was alarmed at the money my inventive faculties demanded, we agreed to dissolve partnership, and I left him and started business at Chiswick, near London, where I commenced the manufacture of „oxidised oil" which I endeavoured to sell as a substitute for india-rubber, an attempt which was not successful. This was about the years 1859 to 1861. In 1861 I invented Linoleum, and being very short of capital, took two partners, Mess^rs Nicholson and Taylor. Our capital was very soon exhausted.

and we formed a company called The Linoleum Manufacturing Company, with a capital of £ 25000 and with this we took a base of works a Staines, Middlesex. This was during the cotton famine, when capital was most difficult to obtain. The Company was not successful at first, as the new floor-cloth was unknown. However after many difficulties, the Co. became very prosperous under my management. and paid 20 per cent. for more than 20 consecutive years, and one year 65 per cent. (with bonuses). In 1875 or thereabouts I went to America, to build the works of the American Linoleum Manufacturing Company, on Staten Island, New York, in which the English Company had an interest.

On my return, I invented Lincrusta-Walton and founded this industry at Sunbury-on-Thames, Middlesex, and afterwards formed the Paris or French Lincrusta Co., and later still the German Lincrusta Co., at Hannover, of which I was the sole proprietor, and which business I have since sold.

After founding these industries, I again joined the Staines Co., and offerd them a design for a machine for making Inlaid or Mosaic Linoleum. They did not however see it to their interest to carry out a contract I had with them, to make this machinery and so by friendly and mutual consent I released them, and on their side, they released me from the original agreement that they had with me, to give them all my invention. I was thus in a position to work this invention on my own account. For this purpose, I rented a small works in London, where I constructed model machines at a cost of about £ 10000. I than formed a Syndicate to find further capital. The next step was to take large works at Greenwich, on the Thames, near London (the historic works before occupied by Sir Henry Bessemer, the steel inventor etc.) and after many years of struggle, the first Inlaid Linoleum machine was got to work successfully. The cost of this machine was £ 60000 (with the preparatory machines). I guaranteed that it would make 20000 square yards a week, which no one believed. It can now make 50 to 60 thousand a week. if necessary. The Company have since made two more machines, and last year they manufactured three million square yards of Inlaid Linoleum. This machine. so gigantic in dimensions, is considerd a marvel of mechanism. especially as regards its extreme accuracy and rapidity of production.

The word Linoleum was coined by me from Linus, flax, and oleum oil.

This short sketch (which has been the work of two hours only) will I hope do for you at present. Should you at any time come to London, I would be very pleased to meet you, and give you any further information I can.

Hoping that what I have told you in this short history will be useful and with kind regards

I am, dear Sir

Yrs very truly

Fred Walton.

Zelluloseazetate und andere organische Säureester der Zellulose.

Von E. J. Fischer.

Uebersicht der auf die Herstellung und Verwendung von Azetylzellulose und anderen organischen Estern der Zellulose erteilten deutschen, französischen, englischen und amerikanischen Patente. (Fortsetzung von Nr. 3 und 4 „Kunststoffe“, 2. Jahrg., 1912).

1. Deutschland.

D. R.-P. Nr.	Schutzfrist datiert ab	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe der Patente
242 289	1910	Internationale Zelluloseester-Ges. m. b. H.	Verfahren zur Abscheidung von Zelluloseestern aus Lösungen, insbesondere aus rohen Esterifizierungsgemischen.	Zur Abscheidung der Zelluloseester, z. B. der Azetylzellulose, dient Aethyläther.
243 068	1909	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Verfahren zur Herstellung von Fäden mit Metallglanz oder Metallfäden oder -streifen mit einem Ueberzug aus Zelluloseazetat.	Fäden beliebiger Herkunft werden mit Lösungen von Zelluloseazetaten in Mischung von Metallbronzen oder -pulvern mit oder ohne Zusatz von Pigmentträgern oder Farbstoffen überzogen.
243 581	1908	A. Wohl	Darstellung von Zellulose- und Hydrozelluloseestern organischer Säuren.	Einwirkung von Säureanhydriden auf Zellulose oder Hydrozellulose mit oder ohne Zugabe eines Verdünnungsmittels bei Temperaturen oberhalb 100° und in Gegenwart von weniger als 2/10 % Schwefelsäure bei aschefreien, bezw. dem Aschengehalt entsprechend größeren Mengen bei aschehaltigen Zellulosesorten.
246 967	1910	W. F. Doerflinger	Herstellung von Lacken aus Fettsäureestern der Zellulose.	Fettsäureester der Zellulose, insbes. Azetylzellulose, werden in Diazetonalkohol (Sdp. 163° C) mit oder ohne Verwendung von Verdünnungsmitteln, z. B. Benzol, gelöst.
		Badische Anilin- u. Soda-Fabrik	Verfahren zur Darstellung von Lacken aus Zelluloseestern.	Als Lösungsmittel dienen die Ester von völlig hydrierten Phenolen mit oder ohne Zusatz von anderen Lösungs- oder Quellmitteln oder sonstigen Substanzen.
248 946	1909	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Verfahren zur Herstellung von Fäden mit Metallglanz oder Metallfäden oder -streifen mit einem Ueberzug aus Zelluloseazetat.	Zus. z. Pat. 243 068. Es werden Metalldrähte oder -streifen verwendet, die einen Ueberzug von Papier, Baumwolle oder einen ähnlichen Stoff besitzen. Solche Drähte etc. werden mit Zelluloseazetatlösungen (z. B. einer nach D. R.-P. 159 524 hergestellten 10 %igen Lösung in Chloroform) überzogen
249 535	1910	Internationale Zelluloseester-Ges. m. b. H.	Herstellung zelluloidähnlicher Massen aus Formylzellulose oder Zellulosephosphorformiat.	Genannte Zelluloseester werden aus ihrer Lösung in Ameisensäure durch Fällungsmittel, wie z. B. Amylazetat, als schleimige Massen ausgefüllt, die nach genügender Absonderung von eingeschlossenem Lösungs- oder Füllmittel mit Kampfer oder Kampferersatzmitteln vermischt und sodann in der für Zelluloid üblichen Weise weiter verarbeitet werden

D. R.-P. Nr.	Schutzfrist datiert ab	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe der Patente
251 351	1911	W. F. Doerflinger.	Darstellung von Lacken aus Zelluloseestern.	Fettsäureester der Zellulose, insbes. Azetylzellulose, werden in Diazetonalkohol mit oder ohne Verwendung von Verdünnungsmitteln gelöst.
252 706	1905	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Herstellung hydratisierter Zelluloseester.	Die in üblicher Weise aus nicht hydratisierter Zellulose gewonnenen Zelluloseester einbasischer Fettsäuren werden solange mit hydrolytisch wirkenden Mitteln behandelt, bis eine Probe des Produktes in Azeton löslich ist.
254 093	1910	Internationale Zelluloseester-Ges. m. b. H.	Darstellung von Formylzellulosen.	Zus. z. Pat. 233 589. Zur Darstellung von Formylzellulosen können auch die Zellulosehydrate dienen, welche durch Fällung oder Zersetzung der in der Kunstseidenindustrie verwendeten Zelluloselösungen (Kupferoxydammoniaklösung, Viskoselösung, Nitrozelluloselösung) entstehen, indem man sie mit konzentrierter Ameisensäure behandelt.
254 385	1909	A. Eichengrün.	Herstellung von Lösungen aus azetonlöslicher Azetylzellulose.	Azetylzellulose wird zweckmäßig in der Wärme mit solchen Flüssigkeiten behandelt, welche einzeln kein wesentliches Lösungsvermögen für azetonlösliche Azetylzellulose besitzen, und zwar Mischungen, welche einerseits aus Alkoholen, andrerseits aus Kohlenwasserstoffen oder deren Derivaten bestehen.
254 784	1909	A. Eichengrün.	Herstellung von lackartigen Schichten und Ueberzügen mittels Azetylzellulosen.	Die Oberfläche der zu behandelnden Stoffe erhält einen Ueberzug von stark viskosen Lösungen von in Azeton oder in Essigazeton löslicher Azetylzellulose in Gemischen von Alkoholen, Kohlenwasserstoffen und gegebenenfalls von Azetylzellulosen in der Kälte lösenden Flüssigkeiten; die Schicht wird eingetrocknet.
255 692	1912	Badische Anilin- u. Soda-Fabrik.	Darstellung von Lacken aus Zelluloseestern.	Zus. z. Pat. 251 351. Statt der Ester völlig hydrierter Phenole werden Ester von Cyklopentanolen verwendet (z. B. β-Methylzyklopentanolazetat).
255 704	1911	Knoll & Co.	Darstellung nicht brüchig werdender, geformter Massen, Films, Tülle u. dgl. aus Azetylzellulose.	Zur Verhinderung des Brüchigwerdens werden der Azetylzelluloselösung kurz vor ihrer Verarbeitung in Essigsäure klar lösliche Stoffe zugesetzt, die das Einschrumpfen der Azetylzellulose verhindern (z. B. Chlorzink).
256 922	1911	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Herstellung alkoholischer Lösungen von Azetylzellulosen.	Azetylzellulosen werden bei Gegenwart von Chlorzink oder Rhodansalzen mit oder ohne Zusatz anderer geeigneter Substanzen in Alkoholen gelöst.
258 879	1910	Société Chimique des Usines du Rhône, Anciennement Gilliard, P. Monnet & Cartier.	Herstellung von Zelluloseazetaten.	Die in geeigneter Weise vorbereitete Zellulose wird bei gewöhnlichem oder vermindertem Drucke der Einwirkung des event. verdünnten Dampfes von Essigsäureanhydrid ausgesetzt. Das Essigsäureanhydrid wird durch Destillation wieder zurückgewonnen. Die erhaltenen Azetylzellulosen behalten die Struktur des Ausgangsmaterials bei.
260 984	1912	Internationale Zelluloseester-Ges. m. b. H.	Herstellung von neutralen Zelluloseazetatlösungen.	Primäre Reaktionslösungen, welche bei der Azetylierung der Hydrat-, Hydro- und Oxyzellulosen entstehen, lassen sich z. B. durch Azeton, Essigester, Dichloräthylen etc. beliebig verdünnen, ohne daß eine Ausfüllung des Azetats oder nur eine Trübung der klaren Lösung eintritt. Die Lösung liefert nach der Neutralisation mit Karbonaten oder dem Abfiltrieren des gefällten Azetats das gesamte im Primärgemisch vorhanden gewesene Zelluloseazetat in neutraler organischer Lösung.
263 056	1910	Zelluloid-Company.	Verfahren zur Herstellung von zelluloidähnlichen Massen.	Beimischung von Harnstoff zu Azetylzellulosemischungen oder -lösungen bewirkt Bildung harter, fester, nicht brüchig werdender Massen.
265 852	1913	Internationale Zelluloseester-Ges. m. b. H.	Herstellung von Zelluloseformiatlösungen.	Als Lösungsmittel dienen Lösungen von ein- oder mehrwertigen Phenolen.
265 911	1913	„ „	Herstellung von Zelluloseformiatlösungen.	Als Lösungsmittel werden Lösungen von Chloralhydrat oder Chloralkoholat verwendet.
266 600	1912	„ „	Herstellung von Zelluloseformiatlösungen.	Als Lösungsmittel dienen Auflösungen nachbenannter Salze: Jod- und Bromalkalien, Chlorkalzium, Ammoniumnitrat und Nitrate der alkalischen Erden und Metalle, Kupferchlorid, xanthogensaures Alkali, Anilinsalze sowie die Alkalisalze der aromatischen Mono- und Polysulfosäuren.
266 781	1912	H. Koller.	Verfahren zur Herstellung von Zelluloseprodukten.	Azetylierte Zellulose oder Gemische von Zelluloseazetaten mit anderen Zelluloseestern werden in Gegenwart von ein- oder mehrwertigen Phenolen mit Trichlor- oder Perchloräthylen behandelt. Die erhaltenen flüssigen oder halbfesten Massen können auch auf zelluloidartige Produkte weiter verarbeitet werden.
267 557	1913	Internationale Zelluloseester-Ges. m. b. H.	Herstellung von Zelluloseformiatlösungen.	Zus. z. Pat. 266 600. An Stelle der im Hauptpatent angegebenen Salzlösungen können solche von löslichen Bichromaten dienen, Z. B. vermögen 30 kg Ammoniumbichromat, in 100 L Wasser gelöst, bei leichtem Erwärmen 20 kg Zelluloseformiat aufzulösen.
268 627	1911	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Herstellung alkoholischer Azetylzelluloselösungen.	Zus. z. Pat. 256 922. Die Azetylzellulosen werden anstatt mit Hilfe von Chlorzink oder Rhodansalzen in Gegenwart von Antimontrichlorid in Alkoholen gelöst.
269 193	1909	Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges.	Herstellung von Zelluloseestern der Fettsäuren.	Gemische von Zellulose oder ihr nahestehenden Umwandlungsprodukten und Fettsäureanhydriden werden bei Gegenwart oder Abwesenheit von Verdünnungsmitteln mit Sulfurylchlorid oder anderen Chloriden der Schwefelsäure behandelt.

D. R.-P. Nr.	Schutzfrist datiert ab	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe der Patente
270 580	1913	A. Püschel.	Reinigung bezw. Auffrischung von Gegenständen aus Zelluloid, Azetylzellulosemassen und dergl.	Die betreffenden Gegenstände werden kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in englische Schwefelsäure getaucht, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und zweckmäßig in einer hochprozentigen Alkoholflüssigkeit digeriert, worauf sie schließlich mit Kampfer-Kollodium bezw. einer Lösung der betr. Kampferersatzmittel in flüchtigen Lösungsmitteln überstrichen werden.

2. Frankreich.

D. R.-P. Nr.	Schutzfrist datiert ab	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe der Patente
432 046 (4 Zusatzpatente)	1912	H. Dreyfus.	Herstellung neuer Zelluloseester und ihrer Umwandlungsprodukte.	Zus.-Pat. 15 894. Gereinigte, mit alkalischem Wasser vorbehandelte Zellulose wird wie üblich azetyliert. Aus dem primären Azetylierungsgemisch wird der Zelluloseester z. B. durch Benzol, seine Homologen und Substitutionsprodukte gefällt. Der Zusatz der Fällmittel erfolgt nach und nach, bis die Fällung sich nach längerem Rühren löst.
		" "	" "	Zus.-Pat. 15 933. Das Gemisch von Zellulose, Schwefelsäure und Verdünnungsmittel wird in indifferente geeignete Flüssigkeiten wie Benzol, seine Homologen, Aether usw. eingebracht, und nach und nach das Azetylierungsmittel dazugegeben.
		" "	" "	Zus.-Pat. 16 316. Das Verfahren nach dem Hauptpatent und den früheren Zusätzen wird in Suspension ausgeführt mittels Zentrifugen, oder mittels rotierender Zylinder mit oder ohne Rührwerk
		" "	" "	Zus.-Pat. 16 494. Die Azetylierung wird bei primären Zelluloseesterlösungen während der verschiedenen Löslichkeiten unterbrochen, z. B. während der Löslichkeit in reinem oder verdünntem Azeton usw., indem man die Wirkung eines event. Ueberschusses an Azetylierungsmittel durch zum mindesten entsprechende Mengen Wasser und besonders Wasser im Ueberschuß unterbricht.
432 047	1911	" "	Herstellung unentflammbaren Zelluloids.	Zus.-Pat. Nr. 1 v. 1. IV. 12. Zur Herstellung plastischer Massen dienen Zelluloseazetate, welche leicht in Chloroform und gleichzeitig auch in Alkohol und Chloroform oder Alkohol und Benzin löslich sind, in Verbindung mit Azetylentetrachlorid und Kampferersatzstoffen.
435 507	1911	Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation.	Darstellung von Zelluloseestern.	
435 742	1911	A. Wohl.	Gewinnung der flüchtigen Lösungsmittel von Zelluloseestern.	
436 900	1911	Y. Young und J. Minuto.	Verfahren zur Herstellung nicht entflammbarer Films od. Fäden.	Zelluloseazetat wird mit einer 0,3% starken, wässerigen Boraxlösung erwärmt, getrocknet und wieder in Tetrachloräthan gelöst, welches etwas Alkohol und Petroleum gelöst.
437 240	1911	Société chimique des Usines du Rhône.	Azetylieren der Zellulose.	
440 733	1912	Badische Anilin- u. Soda-Fabrik.	Herstellung neuer zelluloseesterhaltiger Firnisse.	
441 864	1912	L. Lederer.	Herstellung von Zelluloseestern.	Herstellung von wässrigen, mehr oder weniger gelatinösen Lösungen von Zelluloseazetat, darin bestehend, daß Zellulose oder deren Umwandlungsprodukte mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in Reaktion gebracht und darauf der Einwirkung von Wasser mindestens auf die Dauer eines Tages unterworfen werden.
444 588	1912	B. Borzykowsky.	Herstellung gefärbter Zelluloseester.	
445 798	1912	D. Florentin.	Herstellung der Zelluloseester, besonders der Zelluloseazetate.	Bei der Herstellung von Zelluloseestern, besonders Zelluloseazetaten gelangt bei der üblichen Esterifizierung als Kondensationsmittel eine Mischung von Schwefelsäure mit einem Körper, der die chemische Wirkung der Schwefelsäure verändern kann, z B. Salpetersäure, zur Verwendung.
447 974	1912	L. Lilienfeld.	Herstellung von Zelluloseestern und ihren Derivaten.	In Zellulosen oder deren Umwandlungsprodukten wird der Hydroxyl-Wasserstoff durch Alkoholradikale nach bekannten Methoden ersetzt, oder es werden anorganische Säuren mit jenen Stoffen bei Gegenwart von basischen Stoffen in Reaktion gebracht.
448 342	1912	H. Dreyfus.	Herstellung von Anhydriden und Chloriden der Fettsäuren sowie von Zelluloseestern.	Zus.-Pat. 17 674.
449 253	1912	Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation.	Herstellung neuer Zellulosederivate.	
450 746	1912	L. Desvaux	Unentzündbare plastische Stoffe.	Azetonlösliche Azetylzellulose, Steinkohlenteerkreosot, Aethylpentachlorid und Alkohol werden zusammengeknetet und mit durch Eisessig aufgeweichter Gelatine gemischt, worauf, nach dem Walzen, die Platten bei 50—70° C hydraulisch gepreßt werden.
450 886	1912	Debauge & Co.	Zelluloseazetat.	Zellulose- oder Hydrozelluloseazetatlösungen, erhalten durch Azetylieren mittels Azetanhydrid und Essigsäure, werden mit Benzin, Petroleum, Tetrachlorkohlenstoff usw. koaguliert. Das Essigsäureanhydrid und die Füllungsmittel können durch Destillation wiedergewonnen werden.

D. R.-P. Nr.	Schutzfrist datiert ab	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe der Patente
450 890	1912	Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) und A. Loose.	Azetylieren der Zellulose und ihrer Umwandlungsprodukte.	
452 374	1912	" "	Veränderung der Löslichkeitsbedingungen der Azetylzellulosen.	Zus.-Pat. 17 104 v. 1913. Azetonunlösliche, chloroformlösliche Azetylzellulosen werden, mit Aminen (z. B. Anilin), unter Umständen unter Zusatz von Säuren und Salzen auf etwa 190° C erhitzt, nach einiger Zeit azetonlöslich, nach längerem Erhitzen in Gemischen von Benzol und Aethylalkohol, bezw. Toluol und Methylalkohol löslich.
452 432	1912	Société anonyme Le Camphre.	Herstellung plastischer Stoffe und unentzündbarer Films.	Zelluloseester, z. B. Azetate, liefern mit Kampferhalogenverbindungen und Azeton, Methylazetat oder Tetrachloräthan als Lösungsmittel plastische, unentzündbare Stoffe.
453 464	1913	Société Debauge.	Isoliermittel für Kabel aus mit Zelluloseazetat imprägnierter Zellulose.	Die zum Umwickeln von Kabeln dienenden Bänder und Fäden aus Papierstoff, Baumwolle, Jute usw. werden mit Zelluloseazetat imprägniert und das Ganze mit den aus Zelluloseazetaten erhältlichen plastischen Stoffen ausgeführt.
453 835	1913	Knoll & Co.	Verfahren zur Herstellung von organischen Säureestern der Zellulose.	Azetonunlösliche Zelluloseazetate werden in azetonlösliche dadurch übergeführt, daß jene Azetate in Gegenwart schwach hydrolytisch spaltender Katalysatoren, wie z. B. Sulfate, Bisulfate, Chlorhydrate oder Nitrate mit oder in Abwesenheit von Säureanhydriden, ohne Wasser behandelt werden.
455 117	1913	Verein für Chemische Industrie in Mainz.	Sauere Zelluloseester.	In Essigester lösliche Zellulose-Fettsäureester werden gewonnen, indem man in Chloroform oder Azeton lösliche Zelluloseester in einer wasserhaltigen Lösung in Abwesenheit aller hydrolysierend wirkenden Stoffe wie anorganische Säuren oder saure Salze auf 90—110° erhitzt, bis eine mit Wasser gefällte und getrocknete Probe mit Essigester eine klare Lösung gibt.
458 263	1913	Safety Celluloid-Company Ltd.	Verbesserungen in der Herstellung von Zelluloseazetat.	Die Azetylierung der Zellulose erfolgt bei Gegenwart eines Kondensationsmittels, wozu ein wasserfreies oder nur geringe Mengen Wasser enthaltendes Kupfersalz, z. B wasserfreies Kupfersulfat, Kupfernitrat, Kupferchlorid oder ein Gemisch von Kupferazetat und -nitrat, geeignet sein soll.
461 058	1913	Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation.	Ueberzüge aus Zelluloseazetat auf Stoff usw.	
461 544	1913	H. Dreyfus.	Herstellung von Gegenständen aller Art aus Zelluloseestern.	Fettsäureester der Zellulose, oder Nitrozellulosen, werden mit Glyzerinestern der aromatischen Säuren, z. B. Mono- oder Polyglyzerinester dern Benzoësäure und ihrer Halogen- und Oxyderivate, der Phthalsäure, kombiniert. Die erhaltenen Produkte sollen für Films, Kunsthaare, Imprägnierungen usw. dienen. (Schluß folgt.)

Die Viskosität der Kampfer-Alkohollösungen von Nitrozellulose.

Von **Dr. H. Nishida**, Chefchemiker von „The Nippon Celluloid and Artificial Silk Co. Ltd." in Aboshi, Japan. (Schluß.)

10. Wirkung des Waschprozesses.

Wie Chandelon für Schießbaumwolle nachwies (diese Zeitschrift 1913, Nr. 6) erhöht vollkommenes Waschen die Löslichkeit einer Nitrozellulose, setzt also mit andern Worten die Viskosität der Lösung herab. Kaltes Waschen allein entfernt nur die Säuren und muß daher die Viskosität der Lösung erhöhen, und dasselbe gilt vom Neutralisieren. Waschen in heißem Wasser dagegen und Sieden unter Druck bessert die Löslichkeit und vermindert daher die Viskosität, und zwar scheint hier auch eine Aenderung der Molekularstruktur der kolloidalen Lösung vorzuliegen.

		Viskosität
Kaltes Waschen	3 Stunden lang	4,25
" "	6 " "	4,30
" "	12 " "	4,92
Waschen mit Soda	3 " "	5,13
Heißes Waschen	3 " "	4,25
" "	6 " "	4,05
" "	9 " "	3,40
Kochen unter Druck	3 " "	3,74

11. Einfluß der Nitrationsdauer.

HNO_3 14,75%
HNO_2 1,05%
H_2SO_4 65,15%
H_2O 19,05%

Chemisch reine Baumwolle wurde bei 28° C. nitriert und nach verschiedenen Zeitdauern derselben Behandlung die Viskosität bestimmt.

Nitrationsdauer	Viskosität	Stickstoff in %
5 Minuten	unlöslich	9,81
10 "	"	9,17
15 "	"	9,39
20 "	schwer löslich	9,43
30 "	4,35	9,47
40 "	4,37	9,51
50 "	4,51	9,54
60 "	4,02	9,12
80 "	2,84	9,62
100 "	3,70	9,68
120 "	8,29	10,69
150 "	4,60	9,83
200 "	6,66	9,997
300 "	5,72	10,09
500 "	4,98	10,15
1000 "	3,90	10,30
1250 "	3,84	10,375
15000 "	4,51	10,46

Es ist hieraus zu ersehen, daß die Viskosität gewöhnlich hoch ist, wenn die Nitration lange gedauert hat, allerdings ist der Verlauf nicht so regelmäßig, wie er aus den Arbeiten von Dr. Schwarz mitgeteilt ist. Bei einer noch längeren Nitration findet, wie G. Lunge gezeigt hat, Depolymerisation der Nitrozellulose und nachträgliche Reaktionen statt wie Oxydation und Hydrierung der Zellulose, was die Viskosität erheblich beeinflußt. Es ist also unmöglich, so regelmäßige Resultate

wie Dr. Schwarz zu erzielen, wenn man nicht durch besondere Maßregeln die nachträglichen Reaktionen verhindert hat Nach meinen Beobachtungen löst sich Nitrozellulose, die weniger Oxy- und Hydrozellulose enthält, schneller und klarer und gilt eine höhere Viskosität, was für die Herstellung von Zelluloid zu beachten ist. Hielt ich die Temperatur während der Nitrierung auf 20° und verwendete Mischsäure von der Zusammensetzung

HNO_3	15,93%
HNO_2	1,02%
H_2SO_4	65,05%
H_2O	18,00%
	100,00%

so erhielt ich folgende Daten:

Nitrationsdauer	Viskosität
20 Minuten	unlöslich
25 "	"
30 "	"
35 "	5,64
40 "	4,72
50 "	9,60
60 "	7,00
120 "	5,84
180 "	5,54
240 "	5,43
300 "	4,31
500 "	3,17

Umgekehrt wie die Daten in Bulleys und Guttmanns Versuchen zeigen, liefert längere Nitration im Falle von Kampfer-Alkohollösungen Zellulosen von geringerer Viskosität.

12. Einfluß der Nitrierungstemperatur.

Höhere Nitrierungstemperatur vermindert die Viskosität sehr wesentlich, und zwar, je höher die Temperatur, desto schneller sinkt die Viskosität. Die höhere Temperatur gibt mehr Veranlassung zu den erwähnten Nebenreaktionen, und die Nitrozellulose hat die Neigung, in feine Partikeln zu zerfallen. Bei Versuch 1 hatte die Mischsäure die Zusammensetzung:

H_2SO_4	66,85%
HNO_3	15,92%
HNO_2	0,05%
H_2O	17.18%
	100,00%

Die Nitrierung richtete ich so ein, daß das Produkt aus den Celsiusgraden und den Minuten der Nitrierungsdauer konstant gleich 1800 war.

Temperatur in ° C.	Nitrierungs- in Minuten	Viskosität	Stickstoff in %	Gewonnene N. C. in % der Baumwolle
10	180	114,90	11,35	160,0
20	90	84,82	11,84	154,0
30	60	58,47	11,55	153,8
40	45	18,31	11,49	153,3
50	36	6,48	11,50	140,0
60	30	3,00	11,81	83,0
70	25	3,16	—	37,0

Hieraus ergibt sich, daß die höhere Temperatur Nebenreaktionen hervorruft, die den Ertrag an Nitrozellulose beeinträchtigen und die Viskosität herabsetzen. Beim Versuch 2 wurde Papier aus Bambusfaser mit einer Mischsäure von der Zusammensetzung:

H_2SO_4	64,97%
HNO_3	16,09%
HNO_2	1,16%
H_2O	17,78%
	100,00%

nitriert und das Produkt von Minuten mal Celsiusgraden auf 2400 konstant gehalten. Die Säurezahl war 3,06, die Kupferzahl 2,23.

Temperatur in ° C.	Nitrierungs-dauer	Gewonnene N. C.	Viskosität	Stickstoff-gehalt
10	240	140,0	32,61	10,65
20	120	140,0	27,21	10,78
30	80	120,0	4,75	10,48
40	60	117,0	3,63	10,23
50	48	73,3	2,47	10,64
60	40	Löst sich sofort auf.		

Weiterhin besteht keine Beziehung zwischen Stickstoffgehalt und Viskosität der Nitrozellulose. Man kann das Produkt von Temperatur und Zeit so genau konstant halten, daß die Prozente des Stickstoffgehaltes fast genau übereinstimmen, und hat doch ganz verschiedene Viskositäten. Dies widerspricht den Angaben von Berl und Klaye. Der Einfluß der Temperatur auf die Viskosität ist in der Figur 5 aufgezeichnet.

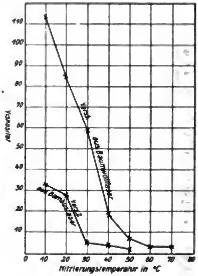


Fig. 5.

13. Einfluß der Nitriersäure.

Die Darlegung des Einflusses, den die Zusammensetzung der Nitriersäure auf die Viskosität hat, gestaltet sich etwas kompliziert. Ueber den Einfluß des Wassergehaltes wurden oft Versuche angestellt, weniger über das Verhältnis von H_2SO_4 und HNO_3. Ich habe drei verschiedene Reihen von Versuchen angestellt, und zwar:

1. Wirkung von H_2O. Das Verhältnis H_2SO_4 : HNO_3 wurde konstant erhalten und nur der Gehalt an H_2O geändert. Die Zusammensetzungen der Säurebäder, der entsprechende Ertrag an Nitrozellulose, der Stickstoffgehalt und die Viskosität sind dann aus folgender Tabelle zu ersehen.

H_2SO_4	HNO_3	H_2O	Ertrag	% Stickstoff	Viskosität
76,0%	19,0%	5,0%	153,3%	12,32%	Unlöslich
74,5 "	19,5 "	6,0 "	158,0 "	12,13 "	"
73,5 "	19,5 "	7,0 "	166,6 "	12,49 "	"
73,2 "	18,8 "	8,0 "	166,6 "	12,77 "	"
72,0 "	19,0 "	9,0 "	166,6 "	12,92 "	"
71,3 "	18,7 "	10,0 "	158,0 "	12,60 "	"
70,6 "	18,4 "	11,0 "	166,6 "	12,69 "	"
70,0 "	18,0 "	12,0 "	175,0 "	12,56 "	"
69,0 "	18,0 "	13,0 "	167,0 "	12,30 "	"
68,0 "	18,0 "	14,0 "	166,6 "	12,21 "	"
67,4 "	17,6 "	15,0 "	150,0 "	11,80 "	167,06
66,8 "	17,2 "	16,0 "	158,3 "	11,78 "	202,35
66,0 "	17,0 "	17,0 "	158,3 "	11,50 "	102,53
65,0 "	17,0 "	18,0 "	155,0 "	11,22 "	305,88
64,2 "	16,8 "	19,0 "	150,0 "	10,45 "	190,58
63,4 "	16,6 "	20,0 "	133,0 "	12,92 "	14,08
61,8 "	16,2 "	22,0 "	Aufgelöst im Nitrierbad		
60,2 "	15,8 "	24,0 "	" " "		
57,0 "	15,0 "	28,0 "	" " "		
55,4 "	14,6 "	30,0 "	" " "		

Wir ersehen hieraus, daß der Nitrationsgrad wesentlich von dem Prozentsatz an Wasser in der Mischsäure beeinflußt wird, wie Clément und Rivière im Moniteur Scientifique, 1912, Seite 873 bis 880, veröffentlicht haben, demnach auch die Gestaltung des Kolloids, das man aus Nitrozellulose in Kampfer-Alkohol erhält. Hier müssen wir bemerken, daß Wasserzusatz von 12—15% eine Nitrozellulose liefert, die sich mit Kampfer-Alkohol mischt und ein sehr dickes gelatinöses Kolloid liefert; dieses hat indessen keine gleichmäßige Struktur, enthält noch unvollständig gelöstes faseriges Material und zeigt oft eine sehr hohe Viskosität. Das Zelluloid, das daraus gewonnen wird, ist minderwertig, wenig haltbar, sehr brüchig und rauh von Oberfläche. Mischsäure von 16 bis 20% und speziell solche von 16 bis 19% Wassergehalt ist demnach am besten geeignet für Zelluloid. Indessen können wir auch aus der Tabelle sehen, daß keine direkte Beziehung zwischen Wassergehalt der

Mischsäure und Viskosität der Nitrozellulose besteht, ebensowenig wiederum, wie diese durch eine besondere Beziehung mit dem Stickstoffgehalt verknüpft ist.

2. Wirkung von HNO_3. Ueberall waren 18% Wasser enthalten, aber das Verhältnis der HNO_3 zu einem bestimmten Anteil an H_2SO_4 wurde variiert.

H_2SO_4	HNO_3	$HNO_3 : H_2SO_4$	H_2O	Ertrag	% Stickstoff	Viskosität
79,5	2,45	2/65	18	—	Auflösung im Bad	
77,2	4,8	4/65	18	—	„ „ „	
75,1	6,9	6/65	18	78,0	„	nach ½ Stunde
73,0	9,0	8/65	18	125,0	7,95	nicht meßbar
71,1	10,9	10/65	18	130,0	8,42	„ „
68,3	13,7	13/65	18	145,0	10,72	„ „
67,5	14,5	14/65	18	145,0	10,54	„ „
66,6	15,4	15/65	18	150,0	10,37	„ „
65,8	16,2	16/65	18	150,0	10,92	18,9
65,0	17,0	17/65	18	155,0	11,22	305,88
64,2	17,8	18/65	18	153,3	11,22	323,5
63,4	18,6	19/65	18	150,0	11,13	303,5
62,6	19,4	20/65	18	150,0	11,33	272,0
62,0	20,0	21/65	18	150,0	10,99	250,0
60,5	21,5	22/65	18	150,3	11,00	22,0
57,75	24,25	23/65	18	145,0	10,50	19,7
58,6	23,4	26/65	18	150,0	10,48	18,5
56,2	25,8	30/65	18	145,6	10,41	15,0
52,7	29,3	36/65	18	150,0	10,27	nicht meßbar
50,0	32,0	42/65	18	142,0	9,85	„ „
45,0	37,0	54/65	18	141,6	9,28	„ „
41,0	41,0	65/65	18	141,6	9,99	„ „
36,8	45,2	80/65	18	138,0	9,00	„ „
32,2	49,8	100/65	18	133,3	8,98	„ „
24,5	57,5	150/65	18	133,3	8,88	„ „
20,0	62,0	200/65	18	130,0	8,71	„ „
15,0	67,0	300/65	18	130,0	8,30	„ „
9,0	73,0	500/65	18	120,0	7,72	„ „
5,0	77,0	1000/65	18	116,6	7,02	„ „
0,5	81,5	10000/65	18	103,0	6,50	„ „

Es folgt daraus, daß bei einem Verhältnis $HNO_3 : H_2SO_4$ von 6/65 und weniger die Zellulose von der Schwefelsäure stark angegriffen und aufgelöst wird, bevor die Nitration ins Werk tritt; dies haben schon Hake und Bell nachgewiesen (Journal of the Society of Chemical Industry, 1, 1909). Wächst das Verhältnis, so wird die Nitrozellulose leicht löslich in Kampfer-Alkoholmischungen, und zwar ist das Verhältnis zwischen 16/65 und 21/65 dasjenige, das die beste Nitrozellulose für Zelluloid liefert. Das Verhältnis 17/65 ist für die praktische Herstellung von Zelluloid das geeignetste, da es den größten Ertrag erzielt.

3. Wirkung der H_2SO_4. Der Anteil an H_2SO_4 zu ungunsten des Betrages an HNO_3 wurde variiert

H_2SO_4	HNO_3	$HNO_3 : H_2SO_4$	H_2O	Ertrag	% Stickstoff	Viskosität
0,0	82,0	17/0	18	103,3	6,99	unlöslich
4,5	77,5	17/1	18	116,6	7,02	„
18,6	63,4	17/5	18	130,0	8,51	„
30,5	51,5	17/10	18	133,3	9,07	nicht meßbar
38,2	43,8	17/15	18	141,6	9,04	„ „
41,0	41,0	17/17	18	141,6	9,99	„ „
44,5	37,5	17/20	18	141,6	9,84	„ „
49,0	33,0	17/25	18	141,6	9,78	„ „
52,5	29,5	17/30	18	150,0	10,29	„ „
55,5	26,5	17/35	18	146,6	10,14	15,3
57,5	24,5	17/40	18	145,0	10,50	nicht meßbar
59,5	22,5	17/45	18	150,0	10,72	21,35
61,5	20,5	17/50	18	150,0	10,88	249,4
63,0	19,0	17/56	18	151,0	11,03	303,5
64,0	18,0	17/62	18	153,5	11,22	323,5
65,0	17,0	17/65	18	155,0	11,22	305,80
65,9	16,1	17/70	18	150,0	10,91	18,5
67,0	15,0	17/75	18	145,5	10,37	nicht meßbar
68,0	14,0	17/85	18	145,0	10,75	„ „
70,0	12,0	17/100	18	125,0	8,57	„ „
72,3	9,7	17/120	18	125,0	8,34	„ „
73,5	8,5	17/150	18	83,3	7,91	„ „
75,0	7,0	17/200	18	Auflösung im Bad nach 45 Min.		
78,0	4,0	17/300	18	„ „ „ „ 15 „		
80,0	2,0	17/500	18	„ „ „ „ 10 „		
81,0	1,0	17/1000	18	„ „ „ „ 5 „		
82,0	0,0	17/∞	18	„ sofort		

Das geeignetste Verhältnis $HNO_3 : H_2SO_4$ liegt zwischen 17/45 und 17/70, besonders zwischen 17/56 und 17/65, oder dezimal umgerechnet zwischen 0,247 : 1 und 0,323 : 1 beziehungsweise 1 : 4,1 und 1 : 2,94. Die Resultate sind in Figur 6 dargestellt.

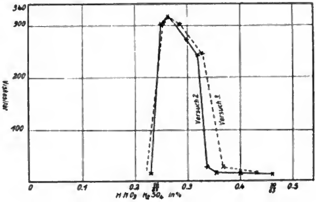


Fig. 6.

14. Einfluß der Bleiche und Nachbearbeitung.

Abgesehen vom Waschen mit heißem Wasser und Kochen, wird die Nitrozellulose auch durch das Bleichen und die Nachbehandlung in ihrer Viskosität beeinflußt. Das Bleichen mit verschiedenen Mitteln wurde immer so weit durchgeführt, bis derselbe Grad von Weiße erzielt war. Es ist von einer Bildung von Oxyzellulose begleitet und setzt die Viskosität herab.

	Viskosität	% Oxyzellulose
ungebleicht	6,76	5,78
gebleicht mit Eau de Javelle . . .	6,70	5,91
„ „ Natriumperchlorat . .	5,90	6,50
„ „ Kaliumpermanganat .	4,72	6,97

Nach dem Waschen war der Säurerückstand bis auf 0,165% gesunken und wurde wie folgt neutralisiert, wobei die Wärme- und Entzündungsprobe nach Abel ausgeführt wurden; Anwendung der Lösungen zum Neutralisieren bei 70° C.

	Viskosität	Wärmeprobe	Entzündungspunkt
unneutralisiert	3,40	1'41"	138° C
neutr. mit 1%iger kalz. Sodalösung . .	6,77	9'24"	178 „
„ „ „ Ammoniaklösung . .	4,31	9'23"	143 „
„ „ „ Boraxlösung	3,40	5'43"	148 „
„ „ „ Natriumazetatlösung .	3,40	12'31"	179 „

Nachbehandlung mit Metallsalzen; lauter 1%ige Lösungen bei 70° C. eine Stunde lang verwendet.

	Viskosität	Wärmeprobe	Entzündungspunkt
Unbehandelt	4,76	1'41"	138° C
Mit Bleiazetat	12,94	12'52"	180 „
„ Salmiak	5,00	4'42"	150 „
„ Kalziumazetat . . .	4,90	1'47"	132 „
„ Zinkazetat	9,33	7'20"	179 „
„ Chlornatrium	4,60	2'27"	153 „
„ Chlorbaryum	13,70	14'30"	180 „
„ Aluminiumsulfat . .	6,44	1'41"	140 „
„ Natronsulfat	6,06	7'32"	172 „
„ Chlormagnesium . .	9,48	5'15"	162 „
„ Magnesiumsulfat .	6,50	4'22"	157 „

Die Wirkung zeigt einige Beziehung mit dem Zusatz von Salzen zu einer Kampfer-Alkohollösung von Nitrozellulose, die schon vorher behandelt wurde; zum Beispiel Chlornatrium erniedrigt die Viskosität, während Natronsulfat sie erhöht. Allgemein vermehrt ein Salz, das die Haltbarkeit erhöht, auch die Viskosität.

15. Einfluß der Feuchtigkeit.

Der Gehalt an Feuchtigkeit hat keine Wirkung, wenn er unter 7% beträgt, wenn mehr, so setzt er die Viskosität herab. Bei zu viel Feuchtigkeit wird die Lösung trübe und das Zelluloid durchscheinend.

Feuchtigkeit	Viskosität
ganz trocken	4,41
1,8%	4,35
5,0 „	4,28
7,0 „	4,00
10,0 „	3,83
16,0 „	3,50
20,0 „	3,31
25,0 „	3,05

16. Einfluß des Mischens von zwei verschiedenen Nitrozellulosen.

Wenn zwei Nitrozellulosen mit den verschiedenen Viskositäten A und B im Massenverhältnis m : n gemischt werden, so berechnet sich die resultierende Viskosität aus der Formel

$$C = \frac{mA + nB}{m + n}$$

Beispiel 1:

A. Nitrozellulose aus gebleichter mercerisierter Baumwolle, Viskosität 6,47,

B, Nitrozellulose von gewöhnlicher Baumwolle, 48,7 Viskosität.

A	B	Viskosität gemessen	Viskosität berechnet
5 Teile	1 Teil	13,40	13,50
4 „	2 „	23,50	20,50
3 „	3 „	29,90	27,58
2 „	4 „	29,25 (?)	34,70
1 „	5 „	46,50	41,25

Beispiel 2:

A, Nitrozellulose aus Leinengewebe. Viskosität 43,66

B, Nitrozellulose aus gewöhlicher Baumwolle, Viskosität 34,63.

A	B	Viskosität gemessen	Viskosität berechnet
5 Teile	1 Teil	41,73	42,27
4 „	2 „	40,50	40,57
3 „	3 „	43,20	39,15
2 „	4 „	43,00	37,72
1 „	5 „	37,48	36,38

Zusammenfassung:

Alle diese Ermittlungen der Viskosität wurden auf Grund der gleichen rohen Zellulose vorgenommen, sofern nicht eine Ausnahme besonders erwähnt ist. Die gewonnenen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Unstabile Nitrozellulose und solche mit freier Säure zeigt stets niedrigere Viskosität in Kampfer-Alkohollösungen. 2. Organische Basen erhöhen die Viskosität. 3. Erniedrigt wird sie durch die Lösungsmittel der Nitrozellulose, ausgenommen Kampfer und Kampferersatz. 4. Erniedrigt wird sie auch bedeutend durch höhere Temperatur. 5. Erhöht dagegen durch Umrühren und bei Durchleitung des elektrischen Stromes. 6. Die Wirkung des Zusatzes von anorganischem Salz ist relativ, doch besteht innerhalb der Katione und der Anione eine gewisse Wirkungskette. 7. Langes Stehenlassen hat nach dem Ablauf einer gewissen Zeit keine Wirkung mehr. 8. Zusatz von Oelen erhöht die Viskosität ein wenig. 9. Aromatische Säure erniedrigt sie im allgemeinen, während Fettsäure sie erhöht. 10. Phenol erhöht sie im allgemeinen wesentlich. 11. Heißes Waschen nach der Entfernung der freien Säure erhöht die Löslichkeit und vermindert die Viskosität. 12. Langdauernde Nitration liefert im allgemeinen weniger viskose Nitrozellulose. 13. Dasselbe ist von hoher Nitrierungstemperatur zu sagen, die auch den Ertrag an Nitrozellulose beeinträchtigt. 14. H_2O in der Mischsäure hat einen besonderen Einfluß auf die Viskosität der Nitrozellulose, ein Gehalt von 18% ist aber am besten zu verwenden. 15. Wichtiger ist das Mengeverhältnis $HNO_3 : H_2SO_4$ in der Mischsäure, und ein Verhältnis von 0,25 bis 0,35 gibt Nitrozellulose von der höchsten Viskosität. 16. Der Stickstoffgehalt der fertigen Nitrozellulose weist in unserem Falle keine verfolgbare Beziehung mit der Viskosität auf. 17. Das Bleichen setzt oft die Viskosität herab, da es zur Bildung von Oxyzellulose Veranlassung gibt. 18. Die Nachbehandlung mit Metallsalzen wirkt oft auf die Viskosität ein, und zwar erhöhen die Stabilisatoren auch die Viskosität. 19. Je weniger Feuchtigkeit, desto höher die Viskosität. 20. Die resultierende Viskosität der Mischung von zwei verschiedenen Nitrozellulosen kann mit Annäherung aus einer Formel berechnet werden.

Mit diesen Ergebnissen läßt sich die Herstellung von Zelluloid gut kontrollieren, indem man die Viskosität der Nitrozelluloselösung in Kampfer-Alkohol und auch die des in Alkohol gelösten Zelluloidkuchens bestimmt.

Ueber Papier- und Zellstoffgarne.

Regierungsrat Dr. K. Süvern, Berlin-Lichterfelde.

(Fortsetzung von Seite 69).

Die zuletzt beschriebene Liefervorrichtung für Maschinen zum Verspinnen feuchter Bändchen aus kurzen Faserstoffen wurde geschützt durch das D. R.-P. 162790 Kl. 76c vom 22. IX. 1903, das österr. P. 25374, das schweizer. P. 31296, das französ. P. 344624, das brit. P. 25243/03 und das amer. P. 794516. Der Gedanke, nicht einzelne gerundete Vorgarnfäden herzustellen, sondern den Spinn- und Zwirnmaschinen unmittelbar die feuchten schmalen Streifen aus kurzen Fasern vorzulegen, ist von Kron auch noch in einer anderen Weise ausgeführt worden. Nach seinem D. R.-P. 162862 Kl. 76c vom 8. V. 1902 (= österr. P. 23981, schweizer. P. 27781, amer. P. 762914, brit. P. 21915/02) wickelt er die aus einer nassen, zusammenhängenden Bahn geteilten Streifen mehr oder weniger getrocknet in noch feuchtem Zustande auf einer Walze oder Spule unter passender Belastung dicht neben einander auf. Die Walze oder Spule wird den Spinn- oder Zwirnmaschinen so vorgelegt, daß Streifen für Streifen, oder 2, 3, 4 oder mehr Streifen miteinander von der Walze abgezogen und unter Umgehung des durch Nitschelung oder Würgelung gerundeten Vorgarns unmittelbar zu ein- oder mehrfachen Garnen zusammengedreht werden. Die Teilung der im Entstehen begriffenen breiten Bahn in schmale Streifen erfolgt durch Durchspritzen, Durchdrücken, Schneiden, Brennen oder irgend welche mechanische Vorgänge.[1]). Die durch diese Teilung gebildeten schmalen Längsstreifen halten ihre gegenseitige Lage durch den bei der Trennung entstehenden Grat oder Bart bei, gegebenenfalls auch durch ihre unvollkommene Trennung und können wie ein ungeteiltes Band in sehr feuchtem Zustande dicht nebeneinander aufgerollt werden. Das Verfahren hat den Vorteil, daß aus einer Stoffbahn ohne weiteres 4 und mehr Garnnummern gesponnen werden, wohingegen bei den früheren Verfahren hierfür durch Veränderung der Vorgarnmaschine leichteres und schwereres Vorgarn erzeugt werden mußte. Das amerikanische Patent 776474 vom 29. XI. 1904 desselben Erfinders erläutert das Verspinnen der von

[1]) Teilung von Papierbahnen durch Wasser-, Luft- oder Dampfstrahlen s. z. B. Patentschriften 40878 und 53240 Kl. 55.

einer Sammelrolle abgewickelten Streifen an 4 Zeichnungen. Hierher gehört auch das amerikanische Patent 795776 vom 25. VII. 1905 von Kron, das Abziehen der Streifen von den Sammelwalzen geschieht vom Rande oder von der Mitte her. Die Herstellung der Wickelrolle aus feuchten Stoffstreifen beschreibt Kron ferner in der Patentschrift 167302 Kl. 76c, auf die hier nur hingewiesen sei, da die dort beschriebene Einrichtung mit der eigentlichen Zellstoffgarnherstellung nur wenig zu tun hat. Von der Benutzung der Sammelrolle, auf die die Faserbändchen von der Papiermaschine kommen und von der sie durch die Spinnmaschine abgezogen werden, sieht die Patentspinnerei Akt.-Ges. in Altdamm b. Stettin in ihrem D. R.-P. 167047 Kl. 76c vom 1. IV. 1903 (= schweiz. P. 29550, brit. P. 19684/03, amerik. P. 747465, Dr. M. Müller) ab und wickelt jedes einzelne Bändchen für sich auf. Das geschieht derart, daß entweder ein hin und her bewegter Fadenführer bekannter Art das Bändchen auf der Rolle ablegt oder die Rolle selbst eine achsial hin- und hergehende Bewegung ausführt und der Führer feststeht. Bei Maschinen, bei denen die Bändchen dicht aneinander und gegebenenfalls noch leicht zusammenhängend abgegeben werden, muß man dann die Rollen in verschiedenen Ebenen anordnen. Man wird beispielweise der Papiermaschine 4 in verschiedenen Höhenlagen angebrachte Rollenstangen oder ebensoviele Rollenreihen vorlegen, so daß z. B. die Faserbändchen 1, 5 und 9 auf die erste Stange, die Bändchen 2, 6 und 10 auf die zweite Stange, die Bändchen 3, 7, 11 auf die dritte Stange und die Bändchen 4, 8, 12 auf die vierte Stange auflaufen. Durch die völlige Trennung der Faserbändchen schon vor dem Aufwickeln, z. B. durch den Fadenführer, wird eine sichere Führung erreicht und Bändchenbrüche werden vermieden. Ein weiterer Vorteil bei Verwendung eines Fadenführers besteht darin, daß die Bändchen im Fadenführer um 90° gedreht werden und sich bis zum Ablegen auf die Rolle wieder um 90° drehen. Das Bändchen wird also beim Hin- und Hergehen im Fadenführer nicht gequetscht, es wird von seinen rauhen Kanten aus nicht beansprucht, sondern der Druck zwischen dem Fadenführer und dem Bändchen beim Hin- und Hergehen des einen oder anderen wird von der Fläche des Bändchens aufgenommen. Die Rollen mit den einzelnen Bändchen werden dann der Spinnmaschine am besten gruppenweise vorgelegt. Die Verwendung der einzelnen Rollen bei den Verfahren, die ohne zu nitscheln die Faserbändchen unmittelbar der Spinnmaschine vorlegen, hat den Vorteil, daß Bandbruch möglichst vermieden und ein glatter Betrieb der Spinnmaschine auch bei höchsten Umdrehungszahlen erzielt wird. Die geschilderte Einrichtung ist in der schweizer. Patentschrift 29550 und der amer. Patentschrift 747465 durch Zeichnungen verdeutlicht.

Um eine fertige Spule mit Garn aus kurzen Faserstoffen wie Holzschliff oder Papierstoff leicht von der Spulenhülse abstreifen und ohne Umspulung unmittelbar in den Webschützen einlegen zu können, wickelt die Patentspinnerei Akt.-Ges. in Altdamm das Garn in noch feuchtem Zustande zu einer Spule mit einer- oder beiderseits kegel- oder hohlkegelförmigem Ende auf eine konische oder federnde Spulenhülse (Blechspule) auf (D. R.-P. 167490 Kl. 76c vom 15. VII. 1902, 4 Zeichnungen).

Eine neue Art der Erzeugung spinnbarer rauhkantiger Faserbändchen gab der früher mehrfach genannte Dr. Karl Kellner in seinem D. R.-P. 185133 Kl. 76c vom 24. IX. 1902 (= französ. P. 327176 und brit. P. 24136/1902) an. Er teilt die noch feuchte Papierbahn von oben her durch die Einwirkung von Deckelriemen, Schnüren o. dgl. Der Faserbrei, der natürlich noch so viel Wasser enthalten muß, daß er durch die auf ihn einwirkenden Mittel leicht geteilt werden kann, wird durch den von oben kommenden Druck ganz oder teilweise zur Seite gedrückt und die Papierbahn wird so in einzelne Streifen zerlegt. Je nachdem man die Teilvorrichtungen einwirken läßt, kann man die Faserstoffe vollständig voneinander trennen oder durch eine dünne Faserschicht noch zusammenhängen lassen. In den Patentschriften ist die Vorrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens an mehreren Zeichnungen erläutert. Und nach seinem D. R.-P. 187673 Kl. 76c vom 24. IX. 1902 erzielt Kellner die Teilung der nassen, zusammenhängenden Papierbahn durch strahlenförmiges Aufblasen von Luft. Auch hierbei kann die ganze Breite der Papierbahn ausgenutzt werden und es werden rauhkantige, spinnfähige Faserstoffstreifen erhalten. Noch ein anderes Mittel zum Teilen einer Faserstoffbahn beschreibt Kellner in dem D. R.-P. 185893 Kl. 76c vom 29. VII. 1902 (= schweiz. P. 28641). Hier verwendet er schmale Leisten oder Walzen, die kammartig mit

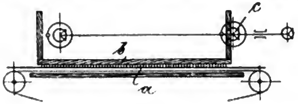


Fig. 34.

eng aneinander liegenden Nadeln besetzt sind, die in die Papierbahn eindringen und wieder aus ihr herausgehoben werden. So stellt nach der Fig. 34 die Leiste dar, die mit den Nadeln a besetzt ist und durch den Exzenter c durch und über die Papierbahn weg bewegt wird. In Fig. 35 sitzen die Nadeln a auf einer Walze d, unter der eine Walze d' mit Nuten f läuft zur Aufnahme der die Papierbahn durchdringenden Spitzen. Eine rotierende Bürste e reinigt die Nadeln von etwa anhaftenden Faserteilchen. Scheiben f[1] (Fig. 36) dienen dazu, den Abstand der Kamm- bzw. Nadelringe

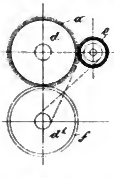


Fig. 35

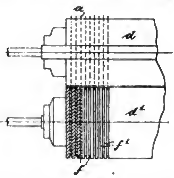


Fig. 36.

und der Nuten zu verändern. Endlich ist hier zu erwähnen eine Vorrichtung von Rudolf Kron (D. R.-P. 193049 Kl. 76c vom 4. IV. 1903, französ. P. 334396, brit. P. 17199/1903), bei der zum Furchen oder unvollständigen Teilen nasser, in der Entstehung begriffener Stoffbahnen auf der Papiermaschine Druckwasser benutzt wird, das aus über dem Papiersieb angeordneten und bis an die Oberfläche der Stoffbahn geführten Spritzdüsen austritt, um eine Streuung des Wassers und ein Aufwühlen und Fortschwemmen des Papierstoffs zu vermeiden.

Auf etwas Aehnliches wie das oben erwähnte D. R.-P. 167047 der Patentspinnerei Akt.-Ges. bezieht sich das amerikanische Patent 826859 vom 24. VII 1906 von C. Kellner, das die Herstellung von Fäden aus kurzen Fasern zum Gegenstande hat. Es wird ein sehr dünnes Faserfilzvließ auf einer Zylindermaschine oder auf einer Maschine mit endlosem Siebtuch hergestellt

und in feine Streifen zerlegt. Man verwendet z. B. in bekannter Weise ein Sieb mit undurchlässigen Teilen oder läßt auf den Faserfilz während seiner Bildung Luft- oder Wasserstrahlen einwirken oder teilt ihn durch geeignete Schneidevorrichtungen. Die gebildeten feinen Streifen werden zu einer Gautschpresse, einer Rollenpresse oder einem Trockenzylinder gebracht. Auf dem Zylinder dieser Vorrichtung ist eine Rolle angeordnet, die, neben der rotierenden Bewegung eine hin- und hergehende im Sinne ihrer Achse ausführt. Dadurch findet ein kurzes Runden der Streifen statt. Die gerundeten Streifen werden entweder auf Sammelrollen oder Spulen aufgewickelt oder zu einer Maschine gebracht, die sie feiner rundet oder zu einer Drelliervorrichtung. Die Rollen, die das Vorrunden ausführen, werden vorteilhaft mit einem Gummiüberzug versehen, der mit Preßluft gefüllt ist. Um die ganze Breite der Maschine, des Siebes oder Siebtuches auszunutzen, ist es vorteilhaft, um die Rolle der Gautschpresse oder um den Trockenzylinder mehrere Rollenpaare anzuordnen und jedes Paar auf einer besonderen Achse anzubringen, so daß die Rolle auf der ersten Achse den 1., 4., 7., 10. Streifen usw., die Rolle auf der zweiten Achse den 2., 5., 8., 11. Streifen usw., und die Rolle auf der dritten Achse den 3., 6., 9. und 12. Streifen aufnimmt. Fig. 37 stellt eine Vorrichtung zur Ausführung der Erfindung

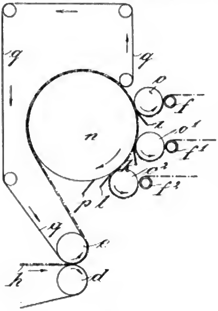


Fig. 37.

dar. Auf dem endlosen Transportbande h gelangen die Streifen zwischen den Walzen e und d hindurch nach dem Trockenzylinder n, an dessen Umfang die Rollen o,o¹ und o² sitzen. Auf o,o¹ und o² laufen die hin- und hergehenden Rollen f,f¹ und f². Die Faserfilzstreifen werden durch die Messer i, k und l auf die Rollen o,o¹ und o² gebracht und durch die Rollen f,f¹ und f² gerundet. i nimmt die Streifen 1, 4, 7, 10 und 13, k die Streifen 2, 5, 8, 11 und 14 und l die Streifen 3, 6, 9, 12 und 15 ab. p dient zur Reinigung des Trockenzylinders. Der mitverwendete Trockenfilz q beschleunigt das Trocknen der einzelnen Streifen. Nach Fig. 38 wird ein unzerteiltes Vließ verwendet, welches bis zu einem gewissen Grade getrocknet und dann durch die Stahlbänder t zerteilt wird, die über Rollen r und r¹ laufen. Die Stahlbänder laufen in Furchen der Rollen w und w¹, auf denen die hin- und hergehenden Rollen f und f¹ angeordnet sind. Durch r, w und f wird Streifen 1, 3 und 5, durch r¹, w¹ und f¹ Streifen 2, 4, 6 geführt. s und s¹ führen die Stahlbänder t.

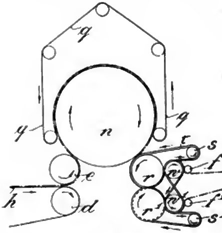


Fig. 38.

Es folgen einige Einrichtungen zur Verarbeitung von Papierstreifen auf Garne. Emil Claviez in Adorf i. Vogtl. beschreibt in dem D. R.-P. 181 585 der Kl. 76c vom 31. VII. 1904 (= österreich. P. 24664, französ. P. 352876, brit. P. 6926/1905) eine Spinnspindel zur Herstellung von Papierstoffgarnen aus Papierstreifen. Eine flache Rolle aus Papierstreifen, wie sie für Morseapparate verwendet wird, ist auf einen federnden Ring aufgesetzt und ruht mit ihm auf einer Bordscheibe, welche sich unabhängig von dem Spindelteller, aber auf diesem ruhend, um die Spindel dreht. Fig. 39 zeigt die Spindel im senkrechten Schnitt und Fig. 40 im Grundriß. Auf der

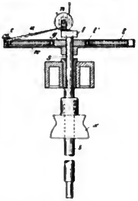


Fig. 39.

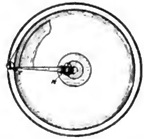


Fig. 40.

Spindel s mit dem Wirtel x befindet sich, mit ihm fest verbunden, der Spindelteller w, auf welchem eine um die Spindel s drehbare Bordscheibe g ruht. An dem Rande des Tellers w befindet sich ein Röllchen c und an der Spitze der Spindel, mit ihr fest verbunden, ein Lager l, welches ein Röllchen n trägt. Die Papierrolle t wird in Verbindung mit dem federnden Ringe t' auf die Bordscheibe g gedrückt, so daß sie sich in derselben Ebene wie der Teller mit der Spindel und dem Teller dreht. Der Papierstreifen a wird um das Röllchen c nach dem Röllchen n und von da in Richtung der Spindelachse abgeführt und bekommt durch die Drehung des Tellers mit der Spindel hinter dem Röllchen n seine Drehung. Dem Abzuge des fertigen Fadens und der Bremsung der Bordscheibe entsprechend erhält der abgezogene Streifen verschieden starken Draht, und zwar nimmt die Stärke des Drahtes mit der Bremsung der Bordscheibe zu. Gleichzeitig mit der stärkeren Drehung tritt eine größere Verdichtung des Papiergarnes auf. Die Bremsung erfolgt durch Beschweren der Bordscheibe oder durch eine andere Bremsvorrichtnng an ihr. Die französische Patentschrift 352876 beschreibt auch eine Ausführung der Spinnspindel, bei der die Papierrolle von innen nach außen abgewickelt wird. (Forts. folgt.)

Die Herstellung von Zelluloidkämmen.

Von Ingenieur P. Hoffmann, Zehlendorf-Mitte. (Schluß.)

Ebenso wie man bei den früher erläuterten Ausschneidemaschinen die Zähne beim Ausschneiden abrundet, hat man auch die Kammschneidemaschinen so ausgebildet, daß sie Zähne herstellen, die der endgültigen Gestalt mehr angenähert sind, als es bei Zähnen von rechteckigem Querschnitt der Fall ist. Dies erreicht man dadurch, daß die Messer nicht senkrecht sondern schräg zur Kammplatte schneiden. Eine derartige Maschine von G. Lacraz (Franz. Pat. Nr. 333 508) ist in Fig. 13 veranschaulicht. An dem Maschinengestell sind zwei Schlitten c, c^1 mittels einer Schraube e^1 gegeneinander verschiebbar angeordnet. Auf diesen Schlitten sind zwei Stücke d um einen Zapfen drehbar gelagert und tragen Führungsstücke k für die Messerstempel l. Die Schrägstellung der Stücke d wird durch Schrauben g an den Schlitten c, c^1 gesichert, welche durch Schlitze f der Stücke d hindurchtreten. Zur genauen Einstellung dient je eine Skala an den Schlitten und ein zugehöriger Zeiger an den Stücken d. Damit die Messerstempel in jeder Stellung durch die Daumen o angetrieben werden, sind zwischen beiden Arme q^1 mit bogenförmigen Enden q vorgesehen, auf welche Rollen o^1 an den Daumen wirken. Durch Federn m werden die Messerstempel nach jedem Schnitt wieder aufwärts bewegt. Die Messer n sind mit z-förmigen Schneiden versehen.

Da es vorteilhaft ist, die Zahnlücken breiter zu gestalten als die Zähne, hat E. Meeh eine Maschine mit schrägstehenden Messern derart ausgebildet, daß das eine der beiden Messer nach jedem Schnitt noch einmal schneidet, nachdem vorher der Materialtisch um ein kleines Stück verschoben wurde. Dadurch wird von jedem Zahn ein Splitter abgetrennt. Außer den beiden Schrägmessern ist noch ein lotrecht arbeitendes vorgesehen, das die Eckzähne ausschneidet (D. R. P. Nr. 198 154).

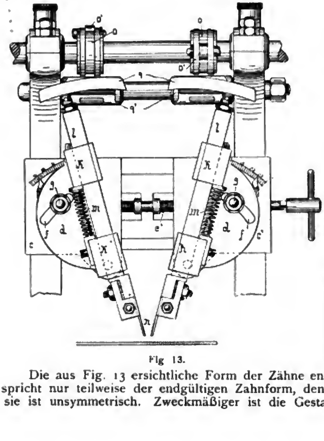
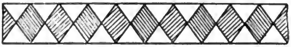


Fig 13.

Die aus Fig. 13 ersichtliche Form der Zähne entspricht nur teilweise der endgültigen Zahnform, denn sie ist unsymmetrisch. Zweckmäßiger ist die Gestaltung gemäß Fig. 14 und noch besser die nach Fig. 15. Hier wird dadurch, daß die Schnittebenen sich in der Mitte der Kammplatte schneiden ein symmetrischer

Fig. 14.



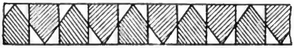


Fig. 15.

Zahn von rombenförmigem Querschnitt erhalten, der keine Nacharbeit erfordert (Franz. Zusatzpat. Nr. 333 508/2078).

Die Kämme mit verschieden langen Zähnen und geschweiftem Rücken können mit einer Maschine von E. Meeh geschnitten werden (D. R. P. Nr. 176 528), von der Figur 16 eine Ansicht von oben zeigt. Die vier Messer, je zwei für den Trennschnitt und je eins für den Zahngrund, sind an vier unabhängig voneinander beweglichen Stempeln a, b, c, d befestigt, die in der üblichen Weise durch Daumen herabgedrückt und durch Federn m, m^1 hochgezogen werden. Die Stempel sind paarweis, und zwar der eines Trennmessers a und eines Grundmessers c, sowie eines Trennmessers b und eines Grundmessers d, in zwei Schlitten gelagert, die durch eine Feder i gegeneinander gezogen werden. Zwischen beide Schlitten greifen die Enden zweier um

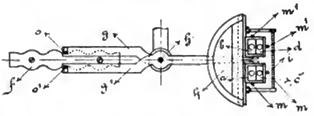


Fig. 16.

den Zapfen h drehbarer Hebel, deren Arme g, g^1 Zapfen o, o^1 tragen, welche sich an eine Schablone f anlegen. Diese ist auf dem Materialtisch angebracht und wird mit ihm verschoben. Je nach der Gestalt der Schablone werden somit die Messerpaare beim Vorschub der Kammplatte voneinander entfernt, so daß verschieden lange Zähne erhalten werden. Die gleiche Schabloneneinrichtung kann auch bei einer Maschine mit schräg gelagerten Messern vorgesehen werden, ebenso ist dabei das Ausschneiden breiterer Zahnlücken, wie früher beschrieben, möglich (Franz. Pat. Nr. 389 721 von E. Meeh).

In anderer Weise liefert derartige Kämme eine Maschine von V. P. Schülmers (Brit. Pt. Nr. 15829 v. J. 1911). Hier ist in einem festen Messerkasten ein Satz von Messern angeordnet, die entsprechend der Gestalt des fertigen Kammes von verschiedener Länge sind. Ueber diesen Messern befindet sich ein Arm, der am vorderen Ende eine Schneide von der Breite

eines Messers trägt, durch eine Schraubenspindel parallel zum Messersatz verschoben und durch einen über alle Messer sich erstreckenden Daumen mit seiner Schneide auf je ein Messer herabgedrückt werden kann. Federn bringen sowohl die Messer als auch den Druckarm wieder in ihre obere Ruhelage. Während die Kammplatte ihre Lage auf dem Maschinentisch nicht ändert, wird der Druckarm nacheinander über jedes Messer befördert und drückt dieses zum Schnitt herab.

Wenn für die Grundschnitte besondere Messer verwendet werden (vgl. z. B. Fig. 16), dann ist es auch möglich, dem Zahngrund beim Schnitt eine Abschrägung zu geben. In dieser Weise ist die Maschine von L. F. Bondet (D. R. P. Nr. 190903) ausgebildet. Wie aus Fig. 17 hervorgeht, sind die beiden Grundmesser g, h

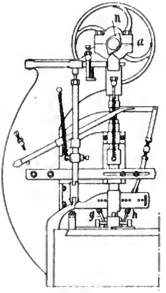


Fig. 17.

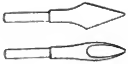


Fig. 18.

ähnlich wie die Trennmesser schräg gestellt, sie werden wie diese durch Daumen und Federn bewegt, ihre Gestalt zeigt Fig. 18.

Schließlich sei noch eine Kammschneidemaschine von G. Convert erwähnt (Franz. Pt. Nr. 405682), bei der der Materialtisch durch eine Trommel ersetzt ist, so daß Kämme aus gekrümmten Platten ausgestanzt werden können. Eine solche Anordnung wird im allgemeinen keine wesentlichen Vorteile bieten, da das Nacharbeiten der gewöhnlichen dublierten Kämme sich leichter an ebenen als an gekrümmten Kämmen ausführen läßt.

Das Pressen der Zähne.

Das Pressen des Zelluloids in Formen in die fertige Kammgestalt ist, obgleich es bei der Natur dieses Materials eigentlich das Naheliegendste war, erst vor etwa 10 Jahren gelungen. Die Rheinische Gummi- und Zelluloidfabrik in Neckarau-Mannheim erreicht gebrauchsfertige Kämme dadurch, daß ein Zelluloidstreifen, dessen Dicke und Länge gleich der Rückenstärke und Länge des Kammes ist, und dessen Breite so gewählt wird, daß das Volumen des Zelluloidstreifens dem des herzustellenden Kammes ungefähr gleichkommt, derart in eine zweiteilige Kammform eingelegt wird, daß eine Kante des Streifens sich an die Rückenlinie der Kammform anschmiegt. Beim Schließen der Form wird die erweichte Masse in die Zahnkanäle der Form gepreßt und füllt diese aus. (D. R. P. Nr. 165988.)

Von der Société Anonyme Petitcollin in Paris rührt die in Figur 13 dargestellte Presse her, welche ebenfalls zum Pressen von Zelluloidkämmen dient. (D. R. P. Nr. 196283.) Das Pressengestell weist drei Druckwasserzylinder auf, einen lotrecht angeordneten mit dem Kolben e und zwei wagrecht gelagerte mit den Kolben f, g. Zwischen den Kolben e und das darüber befindliche Widerlager wird eine Form gebracht, die aus zwei Platten a, b besteht. Diese besitzen Kanäle zum Hindurchleiten von Dampf oder Kühlwasser, sowie der Kammgestalt entsprechende Formräume,

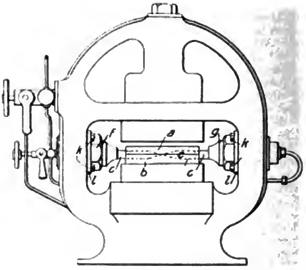


Fig. 19.

welche an den Zahnspitzen geschlossen sind, am Rückenteil dagegen in einen Kanal von der Dicke und Länge des Kammrückens übergehen, in welchen von außen genau passende Platten c eingeschoben werden können. Die Form wird durch die stehende Presse zusammengepreßt, hierauf in die Oeffnungen je ein Zelluloidstreifen eingelegt und diese durch die Platten c verschlossen. Nunmehr setzt man die Kolben f, g in Tätigkeit, wodurch die Platten c in die Form gepreßt werden und das Zelluloid in die Gravierungen hineintreiben. Nach dem Abkühlen der Form, das unter Druck geschieht, zieht man alle Kolben zurück und entnimmt den fertigen Kamm der Form. Zur genauen Einstellung der Zylinder f, g in Bezug auf die Form, sind die beiden liegenden Pressen am Gestell verschiebbar und können durch Schrauben k festgestellt werden, welche den Zylinderflansch l gegen das Gestell pressen.

Kombiniertes Pressen und Ausschneiden. Um das Abrunden der einzelnen Zähne nach dem Ausschneiden zu ersparen und auch die Arbeit für letzteres zu verringern, wird nach den Angaben von Dr. H. Traun (Brit. Pt. Nr. 359 v. J. 1899) eine Zelluloidplatte durch Pressen in einer Form auf beiden Seiten mit Vertiefungen versehen, die den Zahnlücken entsprechen, dabei werden die Zähne und der Zahngrund abgerundet. Die so vorgeformten Kämme werden ausgeschnitten, wobei nur eine dünne Materialschicht zu entfernen ist. Weitere Nacharbeiten zur Gestaltung der Zähne sind nunmehr nicht erforderlich.

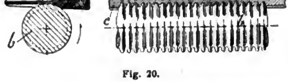


Fig. 20.

Zum gleichen Ziel gelangt C. Tissier (D. R. P. Nr. 141541), indem er an Stelle von Preßformen zwei Profilwalzen a, b (Fig. 20) benutzt, welche eine zwischen sie gebrachte erweichte Zelluloidplatte c zu einem Kamm umformen, dessen Zähne nur durch eine dünne, leicht herauszuschneidende Rippe verbunden sind.

Kombiniertes Stanzen und Pressen.

Die hierbei in Anwendung kommenden Stanzen unterscheiden sich von den früher erwähnten dadurch, daß nach dem Ausschneiden des Kammes noch eine Formgebung der Zähne und auch des Rückens vorgenommen wird. Im Gegensatz zu den Preßformen handelt es sich dabei um das Dublierverfahren. Einen Querschnitt durch eine solche Stanze von J. M. Torgue (D.R.P. Nr. 187605) zeigt die Figur 21. Die Ober- und die Unterstanze sind in gleicher Weise aus-

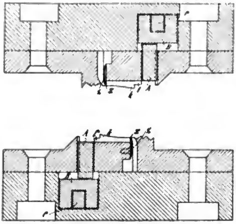


Fig. 21.

gebildet, die Teile k schneiden die Zahnflanken, die Schneiden x der Messer z die Zahnspitzen. Der Kammrücken ruht auf dem Stück A und wird durch die diesem gegenüber liegenden Teile der Gegenstanze geprägt. Ist die Arbeit beendet, dann werden nach dem Oeffnen der Stanze die Stücke A durch Verschieben der Platte C, die ebenso wie das Zwischenstück B mit Keilflächen versehen ist, aus der Schneidfläche der Stanze herausgeschoben und heben dabei die beiden Kämme ab.

Sehr zweckmäßig ist ferner die Vorrichtung von G. Convert (Franz. Pt. Nr. 375030). Die Stanzen a, b (Fig. 22), welche an hohlen, heiz- oder kühlbaren Preß-

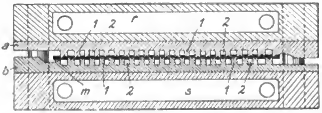


Fig. 22.

platten r, s befestigt sind, besitzen Schneiden 1, die durch Zwischenräume 2 getrennt sind, in welche die Schneiden der Gegenstanze genau hineinpassen. Die zwischen beide Stanzen gelegte Zelluloidplatte m wird zunächst genau wie bei einer gewöhnlichen Stanze ausgeschnitten. Hierauf aber bilden die Schneiden mit den Räumen 2 eine völlig geschlossene Form, in der das Material bis zum völligen Schluß der Stanze vorwärts gedrängt und zusammengepreßt wird und dabei seine endgültige Gestalt erhält. Da die Schneiden und der Grund der Zwischenräume sehr verschieden ausgebildet sein können, ist man in der Lage, den Kammzähnen jede beliebige Form zu geben.

Bemerkenswert ist noch die Stanze von der Ersten Prager Zelluloid-Kammwarenfabrik Brüder Lux (D. R. P. Nr. 266359), denn sie besteht nur aus einer einzigen Stanze (Fig. 23). Diese enthält in einem

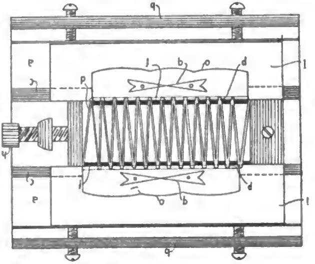


Fig. 23.

Rahmen, der von zwei Leisten c, einem festen und einem mittels Schraube h verstellbaren Querstück gebildet wird, eine Anzahl von Schneidmessern d, welche die Zähne beider Kämme ausstanzen. Seitlich davon sind zwischen den Leisten c und Randleisten b Futter i, eingesetzt, welche Messer o zum Ausschneiden des Kammrückens, Prägestücke q zur Herstellung von Verzierungen und Leisten p zur Formung des Grundes der Zahnlücken tragen. Die Zelluloidplatte wird auf diese Stanze aufgelegt und mittels eines Preßstempels unter Zwischenschaltung einer weichen Platte hineingedrückt. Dabei werden zwei Kämme ausgestanzt und teilweise geformt, deren Zähne besonders widerstandsfähig sind, da sich das Material in den Raum zwischen den Messern aufwölbt. Die Messer d werden durch zwischengesetzte Trennstücke f im gewünschten Abstande voneinander gehalten, sie können ebenso wie die anderen Teile der Stanze leicht ausgewechselt werden.

Da Hartgummikämme mit hohlen Rücken vielfach beliebt sind, ist man auch dazu übergegangen, derartige Kämme aus Zelluloid herzustellen. Nach den Angaben von V. P. Schülmers (Brit. Patent Nr. 9268 v. J. 1911) werden zu diesem Zweck zwei Zelluloidplatten in eine Form eingelegt, nachdem an der Stelle, wo sich der hohle Rücken bilden soll, ein Dampfzuleitungsrohr zwischen beide Platten eingeführt worden ist. Schließt man nunmehr die Form, dann wird aus den Zelluloidplatten, die natürlich erwärmt sind, der Kamm in seinen äußeren Umrissen geformt, ebenso die feinen Zähne massiv gepreßt, während die groben Zähne nur an den Spitzen voll werden. Durch das Dampfrohr wird jetzt Dampf eingeblasen, der den Rücken und die Wurzeln der groben Zähne hohl ausbläst. Wie weit der Kamm hohl und massiv wird, hängt natürlich von der Menge des benutzten Materials ab.

Verarbeitet man sehr dünne Platten, z. B. von 0,8 mm Dicke, dann ist wohl genügend Material für die groben Zähne und den Rücken vorhanden, für die feinen Zähne reicht es jedoch nicht aus, so daß sie nicht voll werden. Dieser Mangel wird bei der Rheinischen Gummi- und Celluloid-Fabrik in

Mannheim-Neckarau dadurch beseitigt, daß zwischen den Zelluloidplatten beim Einlegen in die Form an der Stelle, wo die feinen Zähne gebildet werden, die erforderliche Menge bindefähiges Material hinzugefügt wird (Brit. Pat. Nr. 19758 v. J. 1912, Oester. Pat. Nr. 61 607).

4. Das Schleifen, Polieren und Verzieren der Kämme.

Da ein Kamm keinerlei rauhe Oberfläche, Risse oder Aehnliches aufweisen darf, an dem ein Haar hängen bleiben kann, müssen nach der Fertigstellung der Zähne sorgfältig alle Teile geglättet werden. Dies geschieht durch Schleifen und Polieren. Man bedient sich dabei in der Regel rotierender Schleif- und Polierscheiben, gegen die der Kamm von Hand gerückt wird. Eine automatische Schleif- und Poliermaschine ist in Fig. 24 in Seitenansicht veranschaulicht (J. Bisset junior, Brit. Pat. Nr. 24115 v. J. 1892). Zwei Schleifscheiben J von der für einen Kamm erforderlichen Breite sind in einem Rahmen F gelagert, welcher an einer Deckenwelle G drehbar aufgehängt ist. Sie werden durch einen Riemen G^3 angetrieben, der über eine pendelnde Gewichtsspannrolle g geführt ist und daher bei den Schwingungen des Rahmens F stets gespannt bleibt. Der Antrieb des Rahmens erfolgt mittels eines Daumens N, an den eine Rolle N^{11} durch ein gewichtbelastetes Seil angedrückt wird. Keilscheiben auf der Welle G bewirken dabei eine Hin- und Herverschiebung des Rahmens auf dieser Welle. Die Kämme sind in Klemmen E auf einem Drehtisch D eingespannt, der mittels eines Schaltgetriebes T in regelmäßigen Zeiträumen um den Abstand zweier Klemmen gedreht wird. Hierzu dient ein Hebelgestänge R, S, das unter der Wirkung einer Kurvenscheibe Q steht. Die Klemme, welche der in Arbeitsstellung befindlichen diametral gegenübersteht, wird durch ein Gestänge V^2, V^3, welches der Rahmen F steuert, geöffnet, so daß der fertige Kamm entnommen werden kann.

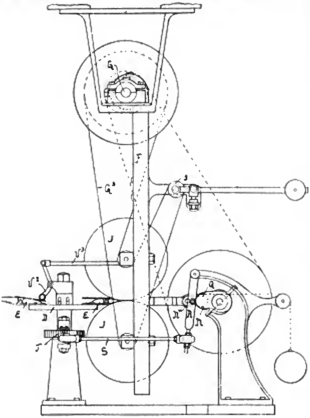


Fig. 24.

Während die zur Haarpflege bestimmten Kämme im allgemeinen ohne Verzierungen sind, tragen die Schmuckkämme solche mannigfaltiger Art. Diese werden entweder durch Formgebung des Kammrückens oder Anbringung besonderer Teile, z. B. verschiedener Einlagen, Steine und dergleichen erreicht. Je nach der Art der Verzierung ist die Behandlung des Materials, meist wird daher die Handarbeit nicht zu vermeiden sein. Maschinell können beispielsweise auf dem Kammrücken Fassetten, die eine sehr vornehme Verzierung darstellen, durch die Einrichtung nach Figur 25 erzeugt werden. Der gebogene Kamm wird auf einer Trommel i, welche der Kammform entsprechend gestaltet ist, mittels eines Bandes 6 festgehalten und durch ein Schleifrad 8, das mit einem Hebel 10 über den Kamm bewegt wird, fassettiert. Um den Kamm für die verschiedenen Fassetten einstellen zu können, ist die Welle der Trommel 1 in einem Bügel 3 gelagert, der um Achse 4 drehbar ist, zur Sicherung der Bügelstellung dient eine Führung 12. Die Drehung der Trommel wird mittels Klinkenhebel 13 und Sperrrad 14 bewirkt (Société Vuagnat & Gaget, Franz. Pat. Nr. 427 193).

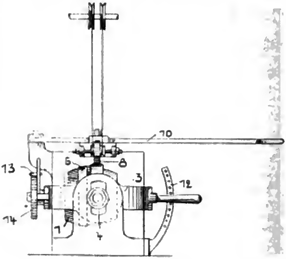
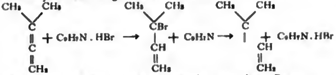


Fig. 25.

Eine ebenfalls zu den Vollendungsarbeiten gehörige Arbeit ist das Biegen der Kämme. Dabei werden die erweichten Kämme auf ein Futter gespannt und müssen auf diesem erkalten. W. J. Hines (Amerikan. Pt. Nr. 1027419) hat eine Maschine geschaffen, die diese Arbeit wesentlich erleichtert. Auf einem Drehtisch ist eine Anzahl von Klemmbacken befestigt, die der Krümmung der Kämme entsprechend gestaltet sind. Die zugehörigen zweiten Klemmbacken sitzen an den Enden von zweiarmigen Hebeln, welche auf dem Drehtisch gelagert sind und durch eine Scheibe derart gesteuert werden, daß die Klemmen nach dem Einlegen eines Kammes geschlossen werden und in dieser Stellung während eines vollständigen Umlaufes des Tisches verbleiben. Gelangt die Klemme wieder an die Stelle, wo der Kamm eingelegt wurde, dann öffnet sie sich, und der fertige Kamm wird durch einen neuen ersetzt. Diese Maschine kann natürlich für verschiedene Verzierungsarbeiten benutzt werden, es ist nur nötig, die Klemmbacken dem jeweiligen Zwecke entsprechend auszubilden.

Referate.

L. Kutscherow: „Ueber isomere Umwandlungen der Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen. I. Mitteilung. Umwandlung von Dimethylallen in Isopren.“ (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45, 1634—54, 1913. L. Kutscherow stellte Versuche über die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen mit 2 Doppelbindungen z. B. Dimethylallen in Isopren durch Einwirkung von Chinolinbromhydrat nach folgendem Reaktionsschema an:



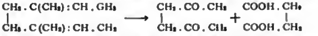
Auf ähnlichem Prinzipe basierend, wurden neuerdings Patente von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik angemeldet.

Isopren entsteht durch Erhitzen von Dimethylallen mit einer 15—20-prozentigen Lösung von Chinolinbromhydrat in Chinolin in zugeschmolzenen Röhren auf 130 bis 135° während 10—20 Stunden (als Nebenprodukt entsteht in geringer Menge Isopropylazetylen). Ausbeute 50—55 Prozent Isopren. Siedepunkt 33,5—35°, D^0_4 0,7015, D^{20}_4 0,6711, n_D^{20} = 1,42057.

Zur Darstellung von reinem Isopren in größerer Menge empfiehlt Verfasser folgende Methode. Das Rohisopren wird nach Ipatjew in ein Gemisch der Bromide $C_5H_{11}Br$ und $C_5H_{10}Br_2$ übergeführt, aus dem durch fraktionierte Destillation das Dimethyltrimethylenbromid isoliert wird, das beim Erhitzen auf 150—160° mit pulverisiertem KOH Isopren gibt in einer Ausbeute von 75—80 Prozent. Siedepunkt 758,5 34,5°, D^0_4 0,7008, D^{20}_4 0,6810, n_D^{20} = 1,42157.

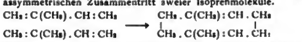
R. Ditmar.

G. Steimmig. „Beiträge zur Kenntnis des synthetischen Kautschuks aus Isopren.“ (Aus dem Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik. — Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 47. Jahrg. 1914, S. 350 ff. Nr. 2.) Harries erklärte den aus Isopren durch Wärme sowie durch Eisessig)Polymerisation dargestellten synthetischen Kautschuk in chemischer Beziehung mit dem Parakautschuk identisch. G. Steimmig aus der Badischen Anilin- und Sodafabrik übertrug die Harriesschen Prüfungsmethoden auch auf solche kautschukähnliche Polymerisationsprodukte des Isoprens, wie sie aus Isopren nach anderen, von der Badischen Anilin- und Sodafabrik aufgefundenen Verfahren entstehen. Dazu gehören die durch Erhitzen von Isopren in Gegenwart von Ozoniden oder Peroxyden und die durch Einwirkung von Natrium in Gegenwart von Kohlensäure auf Isopren erzeugten Produkte. Beide unterscheiden sich von dem durch Wärmepolymerisation erhaltenen Kautschuk chemisch und physikalisch und auch in der Zerfallsgeschwindigkeit der Ozonide. Man erhält Ozonide, welche aber neben Lävulinaldehyd und Lävulinsäure auch regelmäßig Bernsteinsäure und Azetonyl-azeton liefern. Bernsteinsäure und Azetonyl-azeton können nur aus dem isomeren 1,6-Dimethyl-zyklooktadien-(1,5) entstanden sein:



In diesen synthetischen Kautschuken liegt also ein Gemisch vor, welches sich von 1,5-Dimethyl-zyklooktadien-(1,5) und 1,6 Dimethyl-zyklooktadien-(1,5) ableitet.

Die Entstehung von 1,6-Dimethyl-zyklooktadien-(1,5) erklärt sich durch assymmetrischen Zusammentritt zweier Isoprenmoleküle.



Der Gehalt an 1,6-Dimethyl-zyklooktadien-(1,5) beträgt 20 Prozent.

Auch der durch Wärmepolymerisation aus Isopren erhaltene synthetische Kautschuk wurde einer erneuten Prüfung unterzogen. Dabei lieferte auch dieses Produkt außer den von Harries beschriebenen Spaltungsprodukten immer noch Bernsteinsäure und Azetonyl-azeton.

Im scharfen Gegensatz zu allen synthetischen Kautschuken gibt der Naturkautschuk kein Derivat des 1,6-Dimethyl-zyklooktadiens-(1,5). Er ist ein einheitliches Produkt und enthält bloß den 1,5-Dimethyl-zyklooktadien-(1,5)-Ring.

Daher stimmen alle bisher aus dem Isopren gewonnenen synthetischen, kautschukähnlichen Produkte nicht völlig überein mit dem Naturkautschuk und die Darstellung eines mit demselben identischen Produktes erscheint nunmehr zweifelhaft. R. Ditmar.

C. Harries: „Bemerkungen zu der Arbeit von G. Steimmig: Beiträge zur Kenntnis des synthetischen Kautschuks aus Isopren.“ (Ber. d. Dtsch chem. Ges., 47. Jahrg., Nr. 3, 1914, S. 573 ff.) Nach C. Harries ist G. Steimmig bei der Untersuchung der Spaltungsprodukte der Ozonide verschiedener künstlicher Kautschukarten aus Isopren in seinen Schlüssen zu weit gegangen. Nach Steimmig ist der bisher dargestellte synthetische Kautschuk aus Isopren stets ein Gemenge von 8 : 2 des Polymeren des 1,5-Dimethyl-cyclooctadiens-(1,5) und 1,6-Dimethyl-cyclooctadiens-(1,5). Dem gegenüber behauptet Harries, daß der künstliche Kautschuk, den er im Herbste des Jahres 1909 von den Elberfelder Farbenfabriken erhielt, nicht die von Steimmig beobachtete Zusammensetzung besaß, sondern ein ziemlich reines polymeres 1,5-Dimethyl-cyclooctadien gewesen ist. Der natürliche gute Parakautschuk braucht bei der Ozonisierung in Chloroform für gewöhnlich pro Gramm ½ bis höchstens 1 Stunde 12—14-prozentiges Ozon. Das dreimal umgefällte Ozonid gibt bei der Zersetzung mit Wasser durch Fällung mit essigsaurem Phenylhydrazin, ein Oel, das mit Mineralsäure sofort in das Methyl-phenyl-dihydropyridazin übergeht. Bei der ersten Probe künstlichen Kautschuks wurde keine wesentliche Verlangsamung bei der Ozonabsorption beobachtet, wie dies später oft gefunden wurde. Bei der Spaltung des Ozonids mit Wasser wurde sofort das Phenyl-methyl-dihydropyridazin fest erhalten, welches einen Schmelzpunkt von 196° zeigte. Beim Konzentrieren der Lävulinsäure im wässrigen Rückstand setzen sich höchstens Spuren einer festen Verbindung ab. Bei der quantitativen Berechnung erhielt man aus 5,9 g angewandten Material einen Verlust von nur 0,6 g.

Harries kommt aus dem experimentellen Material zu folgenden Schlüssen: Steimmig wird bei seinen Kontrollversuchen mit künstlichem, nach dem Elberfelder Wärme-Polymerisationsverfahren bereiteten Kautschuk nicht auf die Reinheit des Isoprens besonders geachtet haben. Er wird wahrscheinlich Isopren aus Carven, nach dem Staudinger'schen Verfahren oder nach dem von der Badischen Anilin- und Sodafabrik modifizierten Natronkalk-Verfahren aus Trimethyl-äthylendichlorid bezw. -bromid hergestellt, benutzt haben. Diese Isoprene sind aber äußerst schwer chemisch rein zu erhalten. Sehr kleine Mengen irgend einer Beimengung können wesentliche Veränderungen hervorrufen. Ja es ist sogar nicht einmal gleich, welches Material man für die Einschlußröhren oder Autoklaven beim Erhitzen von völlig reinem Isopren anwendet.

R. Ditmar.

Bücher-Besprechungen.

Handbuch wirtschaftlicher Vereine und Verbände des deutschen Reichs. Herausgegeben vom Hansa-Bund für Gewerbe, Handel und Industrie. — Verlag **Hermann Hillger** in Berlin-Leipzig.

Das sehr begrüßenswerte Buch ist in folgende Abteilungen gegliedert: 1. Allgemeine Vereine, 2 Berg- und Hüttenwesen, 3 Eisen und Stahl, 4. Sonstige Metalle, 5. Maschinenfabrikation und Verwandtes, 6. Elektrotechnische Industrie, 7. Musikinstrumente, 8. Uhrenindustrie, Optik, 9. Oel, Wachs, Stearin und Seife; 10. Chemische Industrie, 11. Gas- und Wasserwerke, 12. Steine und Erden, 13. Glas und Porzellan, 14. Häute, Leder, Lederwaren, Kautschuk, 15. Textilindustrie, 16 Bekleidungsindustrie, 17. Papierindustrie und Buchbinderei, 18. Holz-, Flecht- und Schnitzstoffe, 19. Nahrungs- und Genußmittel, 20. Polygraphisches Gewerbe, 21. Photographie, 22. Baugewerbe, 23. andere Gewerbe, 24. Volkswohlfahrt, 25. Angestelltenverbände. — Das Handbuch ist zusammengestellt einerseits auf Grund von hinausgeschickten Fragebogen, andererseits mit Benützung der beiden vorhandenen, aber etwas veralteten Bücher „Verzeichnis der im deutschen Reich bestehenden Vereine gewerblicher Unternehmer zur Wahrung ihrer wirtschaftlichen Interessen“, zusammengestellt im Reichsamt des Innern 1903“ und „Volkswirtschaftliches Handbuch, ein Führer durch alle Gebiete des neuzeitlichen Organisationswesens zur Vertretung wirtschaftlicher verwandter allgemeiner Interessen, Schriften des deutschen volkswirtschaftlichen Verbandes, Band I, 1909“. — Zwei ausführliche Inhaltsverzeichnisse sind dem Buche beigefügt, eines nach Branchen, das andere nach dem Wohnsitz der Verbände. —s.

Ueber Natronzellstoff, seine Herstellung und chem. Eigenschaften. Von Dr. **C. Christiansen** (Berlin, Gebr. Bornträger). Preis 5 Mk. 154 Seiten, mit Vorwort von Prof. Dr. C. Schwalbe.

Es handelt sich nicht, wie man nach dem Titel meinen könnte, um eine chem. Technologie der Nitrocelluloseindustrie, sondern es liegt eine durch einschlägige Literatur ergänzte Untersuchung über verschiedene Laboratoriumskochungen und Untersuchungsmethoden von Zellstoffen vor. Dieser Teil (S. 60—133) ist bei weitem der wichtigere, während die geschichtliche Uebersicht und die Technologie der Fabrikationsverfahren ziemlich flüchtig behandelt werden (S. 5 bis 23 und 30 bis 40.) Im Anhange (S. 134—155) werden Literaturangaben und kurze Angaben über Patente mitgeteilt, wobei aber häufig nur die Mitteilung enthalten ist, wo die Publikation erschien, so daß weitere Hilfsbücher etc. nötig sind, um die Einzelheiten festzustellen. Die Ergebnisse der Experimentaluntersuchung lassen sich natürlich nicht unmittelbar auf den Großbetrieb übertragen, doch sind sie auch für die Industrie von großem Interesse und können zu weitern Arbeiten anregen. Die Prüfungsverfahren sind recht eingehend bearbeitet worden und erscheint dieser Teil des Buches als der wertvollste. K.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch. (Patentklasse 8).

Amerikanisches Patent nr. 1077113. Jonas W. Aylsworth in East Orange (New Jersey). Verfahren zur Herstellung von Material zum Dachdecken. Man mischt ein Phenolformaldehydkondensationsprodukt (unschmelzbar) mit einer organischen Halogenverbindung (Chlornaphthalin) und einem faserigen Füllstoff. K.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-Patent Nr. 268722 vom 10. IX. 1912. A. Gerlach und R. Koetschau in Hannover. Verfahren zur Darstellung von Isopren und seinen Homologen. Die Mono- und Dichlorhydrate der ein- und zweifach ungesättigten Terpene werden der Einwirkung von erhitzten halogenwasserstoffabspaltenden Stoffen oberhalb 500° derart ausgesetzt, daß die Chlorhydrate in verhältnismäßig kleinen Mengen auf eine große Oberfläche der Kontaktsubstanzen wirken. Die Reaktion kann bei vermindertem Druck oder in Gegenwart von verdünnend wirkenden Gasen wie Kohlensäure durchgeführt werden. Es wird z. B. ein eisernes Rohr von etwa 2 m Länge und 40 mm lichter Weite mit Natronkalk gefüllt und unter Einleiten von Kohlensäure allmählich auf dunkle Rotglut erhitzt. Nach etwa 2 Stunden läßt man 1 kg durch gelindes Erwärmen auf 50—60° geschmolzenes Dipentenchlorhydrat mittelst eines auf dieselbe Temperatur erwärmten Tropftrichters zufließen. Die Zersetzungsprodukte werden in einer gut gekühlten Vorlage kondensiert und destilliert. Den unter 50° siedenden Anteil unterwirft man einer genauen Rektifikation mit Kolonne, wobei das bei 34° siedende Isopren gewonnen wird. Die Rückstände können erneut mit Chlorwasserstoff behandelt und dem Prozeß wieder zugeführt werden. Das dem Butadien entsprechende Terpen C_8H_{12}, wahrscheinlich Aethylencyklohexen, Sdp. 36° bei 23 mm, gibt mit Salzsäure behandelt ein Dichlorhydrat, welches analog Butadien liefert. Ausbeute 400—500 g Isopren bezw. Butadien. S.

Amerikanisches Patent Nr. 1076762. William Augustus Hall in New-York (William A. Hall Lumber & Fibre Company). Präparat zum Feuersichermachen von Holz. Das Präparat besteht aus einer wässerigen Kaliumchloridlösung (12 Teile Kaliumchlorid), 22 Teilen Magnesiumsulfat, 17 Teilen Chlormagnesium und 27 Teilen Natriumchlorid mit einem ev. Zusatz von 10 Teilen Ammoniumphosphat. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

D. R.-P. Nr. 270200 vom 29. I. 1913. Alexander Bernstein und Dr. Arnold Barnstein in Chemnitz. Verfahren zur Herstellung von Kaseinleimen. Der Zweck des vorliegenden Verfahrens ist die Herstellung eines vollkommenen Ersatzes des Knochen- und Lederleims durch eine neue Verbindung des Kaseins. Dieses Ziel kann man erreichen, wenn man das Kasein vor der Herstellung der alkalischen Verbindung längere Zeit mit freier Harzsäure im Wasser unter Rühren erhitzt. Durch die Einwirkung beider Körper aufeinander bildet sich allmählich eine schleimige Flüssigkeit, welche saure Reaktion hat. Macht man hierauf unter fortdauerndem Erhitzen einen Zusatz von Alkali bis zur stark alkalischen Reaktion, so bildet sich ein Leimkörper, welcher die bisher bekannten Lösungen des Kaseins bedeutend an Klebkraft übertrifft. Bei der Ausführung des Verfahrens bedient man sich solcher Harze, welche viel freie Harzsäure enthalten, also z. B. des Kolophoniums oder des Gallipot. Man verfährt wie folgt: Man läßt 100 g Kasein längere Zeit in kaltem Wasser quellen und fügt unter Erhitzen und Rühren 6 g fein pulverisiertes Kolophonium in kleinen Portionen hinzu. Das Erhitzen und Rühren wird so lange fortgesetzt, bis eine schleimige Flüssigkeit entsteht, welche bereits Klebkraft besitzt. Man fügt nun freies Alkali oder ein alkalisches Salz hinzu, wie solche für die Herstellung von Kaseinlösungen verwandet werden, bis eine kolloidale Lösung des harzsauren Kaseins erzielt ist. Da das Handelskasein immer noch geringe Mengen von Säure enthält, mit welcher die Ausfällung aus der Milch stattgefunden hat, so läßt sich eine allgemein gültige Bestimmung über den erforderlichen Zusatz von Alkali nicht geben. Zur Ausscheidung von ungelöst gebliebenen Harzteilen läßt man die Flüssigkeit durch ein feines Sieb laufen und dampft bis zur gewünschten Konzentration ein. K.

D. R.-Patent Nr. 270314 vom 21. II. 1911. Viscose Development Company Ltd. in Pembroke. Verfahren zur Herstellung von dichtschließenden Ueberzügen. Die technische Verwendbarkeit von Azetylzellulosalösungen zur Herstellung von Films ist bereits erkannt worden. Hierbei handelte es sich darum, durch Anwendung von Fällungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Toluol, ein rasch erstarrendes Filmbad für kinematographische Zwecke herzustellen. Die rasche Trocknung ist hierbei von Wichtigkeit, weil andernfalls der Film sich werfen würde oder aber auch unter dem Einfluß von inneren Spannungen leicht reißen könnte. Im Gegensatz zu genannter Ausführung wird gemäß vorliegender Erfindung von der Eigenschaft Gebrauch gemacht, daß Schichten aus Lösungen von Zelluloseazetat mit Wasser oder wässerigen Lösungen zusammengebracht zuerst aufquellen, eine andere Struktur erhalten und, wenn der Luft ausgesetzt, zusammenschrumpfbare Körper ergeben. Auf diese Erkenntnis stützt sich das Verfahren zur Herstellung dichtschließender Ueberzüge, welches darin besteht, daß eine Lösung von Zelluloseazetat über eine Form ausgebreitet, die Lösung alsdann der Einwirkung von Wasser oder einer wässerigen Lösung ausgesetzt wird, und der dadurch geformte Hohlkörper bei Verwendung als Ueberzug der Luft ausgesetzt wird. Die Esterlösung wird beispielsweise auf einer sphärischen, zylindrischen, konischen, prismatischen oder sonstigen Oberfläche ausgebreitet. Die bedeckte Oberfläche wird dann in Berührung mit Wasser oder einer wässerigen Salzlösung oder einer anderen Substanz, die keinen schädlichen Einfluß auf die Ester ausübt, gebracht. Man erhält dann eine dementsprechend gestaltete Haut oder Schicht von wasserhaltigem Zelluloseazetat, die eine hohle Kappe o. dgl. darstellt, die für viele Zwecke verwendbar ist. Wird beispielsweise eine Lösung von Zelluloseazetat in Eisessig auf einer widerstandsfähigen Oberfläche ausgebreitet und dann mit Wasser behandelt, so wird sie zu einer durchsichtigen hydratisierten Haut koaguliert, die aus 17 bis 20 Prozent Zelluloseazetat und 80 bis 83 Prozent Hydratwasser besteht. Diese Mengenverhältnisse stellen indessen nur Beispiele dar. Es können auch andere Verhältnisse eintreten. K.

D. R.-Patent Nr. 260380 vom 16. V. 1912 Gustav Busch in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Glaserkitt aus Oel, Kreide und Firnis. Die Besonderheit des neuen Verfahrens besteht in der Anwendung von Holzmehl zum teilweisen Ersatz der sonst für Glaserkitt verwandten Stoffe: Oel, Kreide und Firnis. Der Erfolg des neuen Verfahrens ist, daß der Kitt erheblich leichter und billiger wird als der gewöhnliche Glaserkitt; ferner tritt eine Reihe von Vorzügen beim Gebrauch des Kittes auf: Der Kitt sackt nicht, er reißt nicht und bleibt in Kälte und Wärme unverändert. Die Haltbarkeit des Kittes ist ebenso günstig wie seine Bindekraft, indem der Kitt nur langsam erhärtet. Man hat bereits Holzstoff, also gefasertes Holz, sowie Sägespäne für Kitte zu besonderen Zwecken benutzt, wobei es sich wesentlich darum handelte, das Ausfüllen, Ausbessern oder Ebnen von Löchern, Fugen u. dgl. in Holz zu erzielen. Für Glaserkitt hingegen ist die Mehlform des beigemengten Holzes unbedingt erforderlich, weil sonst ein rissiger, dem Springen ausgesetzter Kitt entsteht. Das Mehl hingegen ermöglicht es, einen vollkommen einheitlichen homogenen Kitt mit einer solchen Menge an Mehl zu schaffen, daß die fertige Masse erheblich leichter wird als der gewöhnliche Kitt. Das Mehl tränkt sich so fett und innig mit Oel, daß dem Kitt seine Schmiegsamkeit dauernd oder wenigstens lange Zeit erhalten bleibt. Das neue Verfahren wird vorzugsweise folgendermaßen ausgeübt: Holzmehl wird im Verhältnis von einem Volumteil zu sechs Volumteilen trockener Schlemmkreide gemischt und mit Leinölfirnis in solcher Menge versetzt, daß beim Zusammenkneten eine bildsame Masse etwa vom Gefüge des gewöhnlichen Glaserkittes entsteht. Der Gebrauch des neuen Kittes geht ebenso von statten wie der des gebräuchlichen Glaserkittes, nur daß die langsamere Erhärtung die Benutzung erleichtert. Das Holzmehl läßt sich auch durch Strohmehl ersetzen. K.

Britisches Patent Nr. 572/1913. Henry Conrad Heide in London. Verfahren zur Herstellung von Leim. Stärkehaltiges Material wird mit Alkali und Wasser in solchen Mengen vermischt, daß die Stärke sich löst und zuerst eine kolloidale Lösung bildet, die alsdann dauernd gerührt wird, bis sie flüssig und verspritzbar ist, wie gewünscht. K.

Britisches Patent Nr. 571/1913. Henry Conrad Heide in London. Verfahren zur Herstellung von Leim. Stärkemehl wird mit kaustischem Alkali behandelt. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Französisches Patent 459406. C. Villedieu, F. Lebert und A. Coumbary. Verfahren zur Herstellung einer Kunstwolle, die mit Wolle gemischt oder für sich versponnen und verwebt werden kann. Jute oder besser noch Senegalhanf wird in kalte Natronlauge von 15—35° B. getaucht, die mit etwa 2—5 pCt. Natriumsuperoxyd und 1pCt. löslichem Oel versetzt ist. Die Faser wird durchscheinend und kräuselt sich unter dem Einfluß der durch die Natronlauge bewirkten Verkürzung, das Superoxyd bleicht und das Oel macht das Produkt weich. Nach dem Aetzalkalibade, dessen Dauer je nach der Faser verschieden ist, wird die Faser in verdünnte Säure von etwa 1° B. gebracht und gewaschen. Danach wird getrocknet und gekämmt. S.

Schweizerisches Patent Nr. 62405. Hendrik Dubbedam Hyn in Gorincham (Niederlande). Verfahren zum Feuersichermachen von Rohr und anderem Fasermaterial. Das Rohr wird in ein Bad von Ammoniakwasser gestellt, in dem Flußschlamm und Gips suspendiert und teilweise gelöst sind; nachdem es sich mit der Lösung gesättigt und mit einer dünnen Schicht der schwebenden Stoffe verkleidet hat, wieder herausgenommen und getrocknet. Eventuell wird das so behandelte Fasermaterial in einen Brei von fein verteiltem Asbest getaucht, rasch wieder herausgenommen und getrocknet. Auch kann man das Rohr einer Vorbehandlung mit Kochsalz und Asbest unterwerfen. K.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent 268308 vom 24. II. 1912. Dr. C. Ruder & Co. in Hamburg-Wandsbeck. Verfahren zur Darstellung eines Gemisches von Kamphen und Isobornylazetat aus Pinenchlorhydrat oder pinenchlorhydrathaltigen Oelgemischen. Man hat vorgeschlagen, Pinenchlorhydrat bei Gegenwart von Eisessig durch Erwärmen mit Bleiazetat zu entchloren.

Dieses Verfahren verläuft jedoch nicht annähernd quantitativ. Selbst nach 60stündigem Erhitzen mit Bleiazetat wird kein chlorfreies Produkt erhalten. Ferner ist bekannt, daß Pinenchlorhydrat beim Erhitzen mit Fettsäuren und fettsaurem Zink Kamphen und Fettsäureisobornylester liefert. Das dabei entstehende Chlorzink ruft jedoch eine weitergehende Kondensation der Terpenverbindungen hervor und läßt nur mangelhafte Ausbeuten zu. Dieser schädliche Einfluß des Chlorzinks läßt sich dadurch beseitigen, daß man zu dem Gemisch ein zweites Salz der entsprechenden Fettsäure zugibt, welches sich mit dem entstehenden Chlorzink in das entsprechende Chlormetall unter Regenerierung des entsprechenden fettsauren Zinksalzes umsetzt. An Stelle des fettsauren Salzes eignen sich auch andere Metalloxyde, z. B. Bleioxyd für den gleichen Zweck. Versuche haben nun ergeben, daß das bei der Reaktion entstehende Chlorzink erforderlich ist, um die Entchlorung vollständig durchzuführen. Setzt man beispielsweise sofort die gesamte Menge des fettsauren Salzes hinzu, so ist es auch bei tagelangem Erhitzen nicht möglich, ein chlorfreies Produkt zu erhalten. Da also die Anwesenheit des Chlorzinks erforderlich ist, um die Entchlorung durchführen zu können, ist es zweckmäßig, diese zunächst vorzunehmen und erst dann das zweite Salz der entsprechenden Fettsäure, welches das Chlorzink unschädlich macht, zuzusetzen. Nach kurzem Durchrühren des Gemisches kann dann das Abdestillieren der überschüssigen Fettsäure ohne jede Beeinträchtigung der Ausbeute vorgenommen werden. Das während der Reaktion entstehende Chlorzink übt ebenfalls in gewissem Maße kondensierende Wirkung aus, um diese größtenteils aufzuheben, kann man gleich bei Beginn des Entchlorungsprozesses einen Teil, ungefähr die Hälfte der erforderlichen Menge, des fettsauren Salzes zugeben, während man den Rest nach beendeter Reaktion zufügt. Die Dauer der Reaktion wird hierdurch etwas verlängert, die Ausbeute dagegen günstiger. Am besten eignen sich als Zusatz die fettsauren Salze des Kaliums, Natriums und des Bleis, wobei unter Rückbildung von fettsaurem Zink Natrium-, Kalium- oder Bleichlorid entstehen, alles Salze, die keine kondensierenden Eigenschaften haben. Es werden z. B. 172 Teile Pinenchlorhydrat mit 120 Teilen wasserfreiem Zinkazetat und 500 Teilen Eisenessig 4 Stunden lang unter Rühren auf 100 Grad erhitzt, dann werden 98 Teile Kaliumazetat zugegeben und der Eisessig nun abdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen. Man erhält ein völlig chlorfreies Gemisch von Kamphen und Isobornylazetat. S.

D. R.-Patent Nr. 270272 vom 3. III. 1912. Naamlooze Vennootschap Hollandsche Proteine Maatschappij in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse für geformte Gebilde. Man vermengt Eiweißstoffe mit Oxyzellulose und führt diese Stoffe durch Zusatz von Ammoniak in die plastische Form über; die daraus gegebenenfalls nach Verdünnung mit Wasser und Fällung mit Säure in bekannter Weise geformten Gebilde werden bei höherer Gebilde vor dem Trocknen gegebenenfalls in bekannter Weise gehärtet. Beispiel 1: 5 kg Kasein werden mit möglichst wenig starkem Ammoniak zu einem starren Brei verrieben. Andererseits wird die nach einem bekannten Verfahren (z. B. von Croß und Bevan, Journ. Soc. Chem. 43, S. 22, oder Bull, ebenda 71, S. 1090, oder Sacc, Journ. f. prakt. Chemie 46, S. 430 u. a.) hergestellte Oxyzellulose in einer möglichst geringen Menge konzentrierten Ammoniaks gelöst und die Lösung mit dem oben genannten ammoniakalischen Kaseinbrei mittels eines Rührwerks gut gemengt. Dabei wird allmählich eine durchsichtige Masse erzielt, die in bekannter Weise (z. B. durch starken Druck) zu Gebilden geformt wird. Die erhaltenen Gebilde werden gegebenenfalls mit Formaldehyd oder einem anderen Mittel gehärtet, hierauf bei geringer Temperatur so lange getrocknet, bis eine durchsichtige Masse entsteht, und dann je nach der Größe des geformten Gebildes 2 bis 10 Stunden einer Temperatur von 60 bis 80° ausgesetzt. Beispiel 2: 6 kg Kasein werden mit starker Ammoniaklösung verrieben und der entstehende Brei mit Wasser — etwa mit 20 l — verdünnt. Andererseits werden 3 kg in Ammoniak gelöste Oxyzellulose gleichfalls mit Wasser (etwa 40 l) verdünnt und zu der Kaseinlösung hinzugefügt. Die erhaltene, erforderlichenfalls filtrierte Flüssigkeit wird entsprechend dem Ammoniakgehalt genau mit einer Säure neutralisiert, der Niederschlag mit Wasser salzfrei gewaschen und wie im ersten Beispiel weiter behandelt. K.

D. R.-Patent Nr. 269512 vom 26. II. 1913. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichen oder künstlichen Kautschukarten. Zusatz zum Patent 265221. In dem Hauptpatent 265221 ist gezeigt worden, daß sich natürliche und künstliche Kautschukarten bedeutend schneller vulkanisieren lassen, wenn man den zu vulkanisierenden Massen in geringer Menge Piperidin und seine Homologen zufügt. Im Zusatzpatent 266619 wurde weiter gezeigt, daß man statt des Piperidins und seiner Homologen auch Derivate des Piperidins und seiner Homologen mit gleichem Erfolge verwenden kann. Bei weiterer Bearbeitung des Gebietes wurde jetzt gefunden, daß sich das Piperidin, seine Homologen und Derivate generell durch solche aliphatische Amine ersetzen lassen, die infolge ihrer schwereren Flüchtigkeit während des Prozesses der Vulkanisation der Masse beigemengt bleiben. Statt dieser Amine selbst kann man auch ihre Derivate, wie z. B. Harnstoffderivate oder Schwefelkohlenstoffadditionsprodukte verwenden. Während die leicht flüchtigen Basen, wie z. B. Dimethylamin, für diesen Zweck nicht gebraucht werden können, üben ihre schwerer flüchtigen Derivate hingegen denselben Effekt aus wie die schwer flüchtigen Basen selbst. 100 Teile Parakautschuk werden mit 10 Teilen Schwefel und 1 Teil des Additionsproduktes von Schwefelkohlenstoff und Dimethylamin bei 130—135° (3 Atm.) 15 Minuten vulkanisiert. Man erhält so ein gut ausvulkanisiertes Produkt. Ohne Zusatz der oben erwähnten Verbindung dauert der Prozeß über 1 Stunde. Ersetzt man den Parakautschuk durch künstlichen Isoprenkautschuk, so erhält man ein ähnliches Resultat. K.

D. R.-Patent Nr. 267563 vom 22. VIII. 1911. Edouard Bénédictus in Paris. Verfahren zur Herstellung von Verbundglas mit ganz oder teilweise aus Gelatine bestehender Seele. Zunächst wird die Glasseite, die mit Gelatine bedeckt werden soll, so vollständig wie möglich gereinigt. Dann wird sie getrocknet, ohne daß die Glasfläche dabei berührt wird. Soll die Seele aus Gelatine allein bestehen, so gießt man auf die Glasfläche eine wässerige Gelatinelösung auf, die man trocknen läßt, bis die Gelatine gerinnt und sich eine am Glas festhaftende Haut bildet. Die Trocknung kann an der freien Luft bis zur mehr oder weniger vollständigen Entfeuchtung der Gelatine erfolgen. Man taucht darauf die gelatinierte Glasplatte in ungefähr 95prozentigem Alkohol. Dann legt man auf die gelatinierte Glasseite die zweite Glasplatte und bringt beide Platten zwischen die erwärmten Druckflächen einer hydraulischen oder sonstigen Presse. Eine mäßige Wärme, z. B. 60—70° C, und ein Druck von einigen Kilogramm, z. B. 8 kg pro Quadratzentimeter, ergeben eine gute Verklebung. Die Wärme bewirkt allmählich eine erneute Erweichung der Gelatine und damit ihr Anhaften an der zweiten Glasplatte, während der Druck dazu dient, die überschüssige Flüssigkeit, sowie etwa vorhandene Luftblasen auszutreiben. Handelt es sich um die Herstellung von Verbundglas, dessen Seele aus Zelluloid und Gelatine besteht, so geht man in ähnlicher Weise vor. Nur werden beide Glasplatten vorher auf einer Seite mit Gelatine versehen und, wie beschrieben, in Alkohol eingetaucht, dann wird zwischen beide Gelatineseiten ein Zelluloidblatt gelegt, worauf das Ganze mit Wärme und Druck behandelt wird. H.

D. R.-Patent Nr. 269444 vom 16. V. 1911. Thomas Gare in New Brighton (England). Verfahren und Vorrichtung zum Vulkanisieren von ungleich starken Gummigegenständen. Beim Vulkanisieren ungleich starker Gegenstände wird die Wärme den stärkeren Teilen schneller und in reichlicherem Maße zugeführt als den schwächeren Teilen, und zwar erfolgt dies dadurch, daß die den stärkeren Teilen benachbarten Stellen der Form aus Wärme leicht leitenden Materialien bestehen, während die den schwächeren Teilen benachbarten Stellen der Form aus Wärme nur mehr oder weniger schwer leitenden Stoffen bestehen. Die die dünneren Teile umgebenden Stellen der Form können beispielsweise aus Gußeisen bestehen, während die für die dickeren Teile aus Kupfer gebildet sind. Erforderlichenfalls kann hierbei in der Nähe oder unmittelbar anstoßend an den aus Kupfer bestehenden Teil der Form ein besonderer Kanal vorgesehen sein, um den Kupferteilen noch besonders Wärme zuzuleiten. Bei Hohlkörpern wird ein Kern aus Stahl benutzt, durch den man in bekannter Weise ein Kühlmittel hindurchleiten kann. H.

Britisches Patent Nr. 29878/1912. Orrin Artimus Wheeler, Edward David Loewenthal und Berthold Loewenthal in Chicago. Verfahren zum Regenerieren von Abfallkautschuk. Der Zellulose enthaltende Kautschuk wird in pulverisiertem Zustande mit einer Alkalilösung eine Zeitlang bei gewöhnlicher Temperatur und dann mit Schwefelkohlenstoff behandelt. K.

Britisches Patent Nr. 23681/1912. Samuel Golreich in London. Verfahren zum Extrahieren von Kautschuk aus solchen enthaltenden Pflanzen. Die Rinde wird von den Pflanzenteilen entfernt und besonders extrahiert. Die zerschnittenen Pflanzenteile werden zu diesem Zweck mit heißem oder kochendem Wasser oder dgl. behandelt. K.

Britisches Patent Nr. 6179/1913. Louis Dautreppe in Brüssel. Verfahren und Apparat zum Imprägnieren von Holz. Das Holz wird mit Lösungen von Kaliumsilikat oder Natriumsilikat verschiedener Grädigkeit eventuell im Vakuum nur bei 60° C. und dann unter Druck mit Kohlensäure behandelt und getrocknet. Die Apparatur besteht aus einem Autoklaven der mit Gefäßen, die die Lösungen enthalten, einem Autoklaven zur Kohlensäurebehandlung, einem Trockenofen, einem Waschgefäß, einem Gaserzeuger, Gasbehälter, einer Pumpe und Verbindungsrohren. K.

Britisches Patent Nr. 9985/1913. The British-Thomson-Houston Company Limited in London. Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichem Material. Man vulkanisiert einen synthetischen gemischten polyhydrischen Alkoholester (Glyzerol der Phthalsäure), der ein ungesättigtes Säureradikal enthält. K.

Britisches Patent Nr. 6925/1913. Federico Esteve Anglada in Barcelona. Masse zum Reparieren und Gummieren von Kautschukgegenständen. Die Masse besteht aus einem Gemische einer Kautschukschwefelkohlenstofflösung mit einem Metallsulfid (Antimonpentasulfid). K.

Britisches Patent Nr. 21458/1912. Leon Louis Theodore Labbé in Levallois Seine (Frankr.). Verfahren zur Herstellung eines nicht entzündbaren Zelluloidersatzes. Man mischt pulverisierte Eiweißstoffe (Gelatine, Kasein) mit wenig Lösungsmittel und einer Silikatlösung, sowie Glyzerin und Glukose. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Neue Rekonstruktion der Vereinigten Kunstseidefabriken, A.-G., Kelsterbach Die Verwaltung der Gesellschaft teilt mit: Bei der vollständigen Umwandlung des Betriebes und der nur erst im kleinen Umfang in Tätigkeit befindlichen Neuanlage konnte auch nur ein bescheidener Fabrikationsnutzen erzielt werden. Für notwendige Abschreibungen, für Erfüllung und Abfindung von Personal und lästigen Lieferungsverträgen, reichten die durch Beschluß der Generalversammlung vom 12. März 1913 freigewordenen Beträge nicht aus und es ergab sich eine Unterbilanz von M. 996 550. Ihre Tilgung durch zu erwartende Ueberschüsse würde solche auf lange Zeit absorbieren und die Auskehrung einer Dividende unmöglich machen. Infolgedessen wird der auf den 17. März 1914 einzuberufenden Generalversammlung vorgeschlagen werden, zur Beseitigung der Unterbilanz nochmals das Grundkapital um 1 Million M. durch Zusammenlegung von 3 Aktien zu 2 Aktien zusammenzulegen, um auf diese Weise die alten Schäden, soweit vorauszusehen, zu beseitigen und dem neuen Betrieb Raum für unbehinderte Betätigung zu geben. Die Aufstellung der neuen Maschinen wird demnächst beendet sein und die Fabrikation alsdann in dem vorgesehenen größeren Umfange erfolgen. Das Fabrikat findet mehr und mehr Aufnahme und die Absatzgelegenheit ist besonders für Webzwecke nicht ungünstig.

Hiezu bemerkt die Frankf. Zeitung: Damit soll die Gesellschaft in der kurzen Zeitspanne eines Jahres zum zweiten Male einer recht einschneidenden Neuordnung unterworfen werden. In der Generalversammlung vom 19. März 1913 war beschlossen worden, das Aktienkapital von M. 3.65 um 2.19 auf 1.46 Mill. zusammenzulegen und durch Pari-Ausgabe von M. 1.54 auf 3 Mill wieder zu erhöhen. Der bei der Zusammenlegung erzielte Buchgewinn wurde zur Tilgung der auf M. 680 816 aufgelaufenen Unterbilanz und zu Abschreibungen verwendet. Diese Rekonstruktion erweist sich jetzt als unzulänglich — wieder ist 1 Million M. abzubuchen, nachdem sich neben den Betriebsverlusten der letzten Geschäftsperiode noch weiteres Abschreibungsbedürfnis herausgestellt hat. Es zeigt sich also, daß man 1913 noch immer mit zu viel Optimismus an die Neuordnung der Dinge bei dem Unternehmen herangegangen ist und daß infolgedessen die früheren Aktionäre wie die neuen Geldgeber der Gesellschaft sich selbst ohne Not der Gefahr von Verlusten aussetzten. Dieser Geldgeber ist die Vereinigte Glanzstoffabriken A.-G. zu Elberfeld, deren Verfahren auf Kelsterbach übertragen wurde und die im März 1913 die neuen M. 1.54 Mill. Aktien übernahm, davon M. 730 000 den bisherigen Aktionären der Kelsterbacher Fabrik anbot, den Rest aber selbst behielt. Die Aktionäre, die damals zu 103 pCt. sich am Bezuge neuer Aktien beteiligten, werden also zum zweiten Male unerwartet und schwer betroffen. Das zeigt eine nicht sehr sichere Beurteilung durch den Aufsichtsrat der Gesellschaft. Daneben entfällt aber auch eine wesentliche Verantwortung auf die Elberfelder Gesellschaft, die immerhin ohne sichere Hand ihren Einfluß auf die Kelsterbacher Gesellschaft ausdehnte. Die Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. bleibt jetzt im vierten Jahre dividendenlos, nachdem bekanntlich früher überhohe Dividenden (bis zu zweimal 35 pCt.) verteilt worden waren auf Kosten der inneren Kraft der Gesellschaft.

Aus der Linoleum-Industrie. Die Verhandlungen zwecks Verlängerung der Linoleumkonvention sind, wie bereits gemeldet, nunmehr zum vollen Abschluß gekommen. Die Bestrebungen der beteiligten Werke, den dem Verbande seit etwa einem Jahre gegebenen Syndikatscharakter zum Nutzen und Frommen der Linoleumindustrie nicht nur zu erhalten, sondern ihn weiter auszubauen und zu stärken, sind durch die nach Ansicht der übrigen Werke unerfüllbaren Forderungen der Linoleumwerke Bedburg gescheitert. Die Werke haben sich nur zu einer Preiskonvention zusammenfinden können unter dem Fallenlassen der Kontingentierung. Es ist dies sehr zu bedauern, da somit die Industrie um die Früchte ihrer letztjährigen Bemühungen zu festerer Einigung und stärkerem Zusammenschluß gebracht ist.

Um einige Jahre zurückgeworfen, ist die Konvention in ihrer neuen Beschaffenheit wieder auf ihrem Gründungsstand angelangt. Relativ freilich bedeutet diese Verbandsgestaltung für die Linoleumindustrie keinen sonderlichen Nachteil; denn wie die Vergangenheit gelehrt hat, hat die Industrie unter dem Zusammenschluß der Werke zu einer Preiskonvention einen derartigen Aufschwung genommen, daß sie innerhalb weniger Jahre im Durchschnitt ihrer Erträgnisse mit zu den bestrentierenden Gewerbezweigen gerechnet werden konnte. Es ist dies zu Ehren der Konvention um so höher zu veranschlagen, als vorher sämtliche Werke fast ohne Ausnahme schwer zu kämpfen und mit großen Verlutsen zu rechnen hatten.

Viele Millionen sind in dieser Industrie verloren gegangen. Von den 9 deutschen Fabriken bestehen nur noch 7. Aber auch die gesamten ausländischen Linoleumfabriken, mit Ausnahme einiger bedeutender englischer Fabriken, haben mit gleichen Schwierigkeiten zu kämpfen gehabt, und die Unternehmungen in Rußland Holland, Italien, Schweiz, Schweden und Belgien arbeiten bis jetzt noch ohne jeden Nutzen.

Im Gegensatz hierzu war es den deutschen Linoleumfabriken unter dem Schutze ihrer Konvention möglich, die Gewinne von Jahr zu Jahr zu steigern. Im Betriebsjahre 1912 konnte die Industrie sogar die ansehnliche Durchschnittsdividende von 10—10½ pCt. verteilen. Es ist also zu verstehen, wenn die Werke danach hinstrebten, diese Konvention in sich zu befestigen. Zu diesem Zwecke suchte man die alte Preisbasis zu verlassen und ein Produktionssyndikat zu gründen, zumal man auch letzten Endes die Besorgnis hatte, daß sich die im Laufe der Zeit vorgekommenen kleinen Meinungsverschiedenheiten erweitern könnten. Bereits im vorigen Jahre ist man denn auch dem Syndikat sehr nahe gekommen, indem für jede der Linoleumfabriken eine feste Umsatzziffer festgelegt wurde, die sich nach der Größe des jeweiligen Umsatzes richtete. Die herausgekommenen Aufträge wurden pro rata dieser Konventionsziffer verteilt. Unternehmen, die zugunsten der kleinen Fabriken auf ein volles Kontingent verzichten mußten, fühlten sich in ihrem Betriebe stark gehemmt. Außerdem waren diese Werke oft gezwungen, zur Befriedigung der Kundschaft Ueberschreitungen ihres Kontingents vorzunehmen, wodurch sie große Abgaben an die Fabriken zahlen mußten, die sich nicht in dieser Lage befanden. Auf der anderen Seite gaben sich die kleineren Werke mit dem ihnen zugewiesenen Kontingent nicht zufrieden. In Anbetracht dieser Verhältnisse haben die Werke den Syndikatsgedanken aufgegeben, um sich nur mit der einheitlichen Festsetzung der Preise zu begnügen.

Amtliche Zolltarifauskünfte und Entscheidungen in Deutschland. Tarifnummer 705. Niton, wetter- und feuerfeste Schutzmasse für Wandbekleidung. Zollsatz 10 Mk. für einen Doppelzentner. Grauweiße, knetbare (plastische), achteckige Platten von ungefähr 55 cm Breite, 5 m Länge und 3—4 mm Dicke, welche nach der chemischen Untersuchung aus ungefähr 52 Prozent Wasser, Hydratwasser und etwas Kohlensäure (Glühverlust), 24 Prozent Asbest (zerkleinert, in kurzen Fasern), 24 Prozent Wasserglas (davon 16,9 Prozent Kieselsäure) bestehen, einseitig mit Packpapier belegt sind, aufgerollt in fest verschlossenen Eisenblechtrommeln eingehen und zur Wandbekleidung dienen sollen, wobei das nur zur Verpackung (Verhütung des Zusammenklebens) dienende Papier von den an der Luft schnell erhärtenden Platten abgezogen wird. Die Ware ist den Asbestzementplatten gleichzustellen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Asbestzementplatten" und Stichwort „Asbestwaren" Ziffer 1. Herstellungsland ist Norwegen.

Tarifnummer 565. Künstliche Felle. Zollsatz 150 Mk. für einen Doppelzentner. Die Probe besteht aus einem dichten, nicht besonders genannten, gefärbten baumwollenen Gewebe, auf welches mittels einer dünnen Kautschukschicht gefärbte Haare von Hasen-, Kaninchen- und ähnlichen Fellen aufgeklebt sind, so daß die Ware das Aussehen eines natürlichen Pelzwerks erhält; sie soll ein solches auch offenbar darstellen. Mangels einer bestimmten Vorschrift ist die Ware in gleichmäßiger Anwendung der Bestimmung für Gespinstwaren, auf denen Vogelfedern befestigt sind, als gefütterte Pelzware zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Pelzwaren" Ziffer 2 und Anmerkung 2. Die Ware soll als Besatz für Damenkleider Verwendung finden. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 640 und 604. Taschenmesser aus Eisen in wesentlicher Verbindung mit Zellhorn. Zollsätze 200 Mark und 250 Mark, vertragsmäßig 225 Mark für einen Doppelzentner. Die als Taschenmesser bezeichneten Proben sind kleine, in geschlossenem Zustande 5,5 cm (Proben 1 und 3) und 6,5 cm (Probe 2) lange Messer. Bei allen drei Proben besteht die Klinge aus Stahl; die Proben 1 und 3 haben außerdem je einen Ohrlöffel aus vernickeltem Zinkblech und je zwei Zahnstocher aus gelbem Zellhorn. Bei der Probe 1 sind die auf beiden Seiten vorhandenen Schalen aus weißem Zellhorn hergestellt, das sich nicht als Nachahmung von Elfenbein kennzeichnet, weil es nicht die diesem Stoffe eigentümliche Maserung besitzt. Probe 2 hat Schalen aus Eisen mit Auflagen aus Zellhorn, das sich nach seiner Färbung als Nachahmung von Schildpatt darstellt. Die Schalen von Probe 3 bestehen aus vernickeltem Zinkblech. Waren von Beschaffenheit der Proben 1 und 3 sind als Taschenmesser aus Eisen in wesentlicher Verbindung mit Zellhorn, das sich nicht als Nachahmung höher belegter Waren darstellt, nach der Tarifnummer 640 mit 200 Mk. für einen Doppelzenter zu verzollen, Waren von Beschaffenheit der Probe 2 sind als Taschenmesser aus Eisen in wesentlicher Verbindung mit Schildpattnachahmungen aus Zellhorn nach der Tarifnummer 604 mit 250, vertragsmäßig 225 Mk. für einen Doppelzentner zollpflichtig. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Zellhornwaren", Stichwort „Elfenbein" Anmerkung und Stichwort „Schildpattwaren". Herstellungsland ist Oesterreich Ungarn.

Tarifnummer 386. Kesselsteingegenmittel. Zollsatz 40 Mk. für einen Doppelzentner. Aus der Schweiz wird ein Kesselsteingegenmittel eingeführt, das in einer dunkelbraunen Flüssigkeit von alkalischer Reaktion besteht und nach chemischer Untersuchung etwa 3 Prozent Soda und etwa 10 Prozent nicht näher bestimmte Pflanzenauszüge enthält. Gerbstoff ist in den letzteren entweder gar nicht oder nur in unwesentlicher Menge festgestellt worden. Es handelt sich hiernach um ein dem sogenannten Vegetabil ähnliches Erzeugnis, das als ein anderweitig nicht genannter, nicht äther- oder weingeisthaltiger Pflanzenauszug zum Gewerbegebrauche zutreffend nach der Tarifnummer 386 mit 40 Mk. für den Doppelzentner verzollt worden ist. Die ursprünglich als „Kesselsteinlösungsmittel" deklarierte Ware ist neuerdings unter der irreführenden Bezeichnung „Abfallnatronlauge" eingeführt und infolgedessen bei der Vorabfertigung irrtümlich der Tarifnummer 289 und dem Zollsatze von 3,50 Mk. für einen Doppelzenter zugewiesen worden.

Tarifnummer 503. Kunstleinen. Zollsatz 60 Mk. für einen Doppelzentner. Die gelbbraun, rotbraun, blaugrau und grün gefärbten vier Proben des leinwandbindigen glatten Baumwollge-

webes haben durch Zurichtung (Appretur) mit Starke die nötige Dichtigkeit und Festigkeit zum Ueberziehen von Buchdecken erhalten und erscheinen zu einer andern Verwendung, namentlich als Kleider- oder Futterstoffe, ungeeignet. Die Gewebe haben einen harten und steifen Griff und weisen die für Buchbinderstoffe charakteristische Eigenschaft auf, daß auf der Klebseite aufgetragener Leim oder Kleister nicht durchdringt. Die Ware, die in Rollenform und in einer Breite zwischen 95 und 100 cm eingehen soll, ist als Buchbinderzeugstoff nach der Tarifnummer 503 zum Satze von 60 Mk. für den Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Buchbinderzeugstoffe“ und Anmerkung 1 hierzu. Die Ware soll als Einbandmaterial für Bücher Verwendung finden. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 604. Knöpfe aus Zellhorn als Nachahmung von Schildpatt. Zollsatz 250 Mk., vertragsmäßig 225 Mk. für einen Doppelzentner. Die Knöpfe bestehen aus Zellhorn mit eingebohrten Nählöchern. Statt der bläulichen weisen sie aber eine braun geflammte Färbung auf und stellen sich dadurch als Nachahmungen von Schildpatt dar. Sie sind daher nach der Tarifnummer 604 zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Knöpfe“ Ziffer 5 und Stichwort „Schildpett“ Anmerkung. Die Knöpfe sollen bei der Damenkonfektion Verwendung finden. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Tarifnummer 640. Knöpfe aus Zellhorn. Zollsatz 200 Mk. für einen Doppelzentner. Die Knöpfe bestehen aus Zellhorn und sind mit eingebohrten Nählöchern versehen. Sie zeigen eine bläulich geflammte Färbung und sind als Nachahmung von Elfenbein oder Schildpatt nicht anzusehen.

Tarifnummer 412. Hutlitzen aus künstlicher Seide und Baumwolle. Zollsatz 450 Mk. für einen Doppelzentner. Geflechte aus künstlicher Seide in Verbindung mit Baumwolle, hergestellt auf der Flechtmaschine aus etwa 1 mm breiten ungezwirnten bandartigen Fäden aus Kunstseidenmasse, in die fünf in Abständen liegende parallel zueinander laufende Baumwollenfäden miteingeflochten sind. Die Proben kennzeichnen sich als Geflechte (Hutlitzen) aus bandartigen Streifen von Kunstseide, die aber nicht nach Art der sogenannten Baumwollensparterie, sondern aus nur einem Kunstseidenfaden und aus Baumwollenzwirn hergestellt sind. Sie sind als Posamentierwaren teilweise aus Seide nach der Tarifnummer 412 zum allgemeinen Zollsatz von 450 Mk. für einen Doppelzentner zollpflichtig. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Geflechte“ Ziffer 6, sowie Stichwort „Posamentierwaren“ Ziffer 1 b. Die Ware soll bei der Herstellung von Damen- und Kinderhüten Verwendung finden. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Technische Notizen.

Kunstholz, plastische Massen usw. aus Abfällen, Sägespänen und Bindemittel. Als plastische Massen, die zur Herstellung von Bilderrahmen, Verzierungen an Möbeln, Türen usw. und zum Abformen der verschiedensten Gegenstände Verwendung finden, dienen Holzsourrogete (Holzmassen, künstliches Holz, Holzpaste, Holzstuck, Patentholz, Bois durci usw). Für die jetzt sehr verbreitete Art der Wandbekleidung in Räumen hat sich die Holzvertäfelung eingebürgert, die ebenfalls anstatt aus Holz, aus Materialien anderer Art hergestellt wird, wie auch Kunstgegenstände, Verzierungen usw. aus Holzersatzmassen in immer größerem Maße gefertigt werden. Die Zahl der bestehenden Arten und Mischungen ist sehr groß. Das Bois durci wird z. B. aus harzigen Sägespänen hergestellt, die man fein pulverisiert, mit Blutalbumin und Wasser enrührt, bei 50—60° trocknet und dann unter starkem Druck erhitzt.

Die so erhaltene Masse vom spezifischem Gewicht 1,3 läßt sich wie Holz polieren, schleifen, lackieren usw.

Eine andere, recht feste Kunstholz-(plastische-)Masse erhält man ferner aus mit Leimlösung gepreßten Holzzeug, die durch Tränken mit heißem Leimölfirnis sehr widerstandsfähig gegen Wasser wird (Vergl. auch die später beschriebene Kunstholzmasse II.)

Eine sehr bekannte Kunstholzmasse ist auch das Holz-Koptoxyl. Letztere Bezeichnung ist der Sammelname für Erzeugnisse aus Holz-Fournieren und Dickten, die unter enormem hydraulischen Druck und Hitze in kreuzweiser Lage zur Faserrichtung des Holzes miteinander verbunden werden. Das so entstandene Material schwindet, quellt, platzt oder verzieht sich nicht und weder Feuchtigkeit noch Hitze ist imstande, Verheerungen hervorzurufen, wie man sie an Holzarbeiten beobachtet.

Auch die Zähigkeit und Bruchfestigkeit des Holz-Koptoxyls ist eine sehr bedeutende; es gibt kaum etwas auf dem Gebiete der Innendekoration, was nicht aus Koptoxyl solide und gut in einfacher und billiger Weise herzustellen wäre. Täfelungen in jeder Dimension und Fournierung, Wandfriese, Kuppeln, Vouten, Säulen, Türen, Rahmen von verblüffend einfacher Konstruktion u. a. mehr sind die Errungenschaften des Koptoxyls. Zu all den Vorzügen dieses Kunstholzes gesellt sich noch eine ihm allein eigene, dem modernen Charakter durchaus entsprechende Art der dekorativen Ausgestaltung. Dieses Holz gestattet jegliche Art bildnerischer Ausgestaltung und Musterung, die jedem Geschmack Rechnung trägt, sei es nun, daß sich derselbe in der Ausgestaltung von Flächen und Füllungen nach ornamentaler Richtung hin betätigt, oder mehr in der Richtung des konstruktivens Empfindens.

Ueber zwei weitere Kunstholzsorten, bezeichnet I und II, sei nachstehend berichtet Sorte I ist ein Kunstholz und zwar Ersatz für Eichenholz (Ersatz für Parkettfußböden). Sorte II ist eine Kunstholzmasse, die für alle Arten Verzierungen, Täfelungen usw. verwendet wird. Die Bestandteile zu I sind nicht bekannt, II besteht aus Holzmehl und gekochtem Leinöl, Sikkativ, Harzleim, Zinkweiß und den zur Errichtung des Holztones erforderlichen Erdfarben.

Nachstehend sind die Ergebnisse der Prüfung dieser beiden Kunstholzsorten im Vergleich zu Steinholz und anderen Holz verzeichnet.[1])

Holzart		Raumgewicht	Spezifisches Gewicht	Dichtigkeitsgrad	Undichtigkeitsgrad	Abschleifbarkeit g/ccm[2])
Kunstholzsorte	I	0,682	1,405	0,485	0,515	0,11
	II	1,461	1,695	0,862	0,138	0,13
Steinholzsorte	I	1,487	1,787	0,832	0,168	0,18
	II	1,828	2,000	0,914	0,086	0,14
	III	1,737	1,870	0,929	0,071	0,13
	IV	1,004	1,705	0,589	0,441	—
Kiefernholz		0,621	1,343	0,462	0,538	0,15
Eichenholz		0,644	1,412	0,456	0,544	0,05
Ebenholz		0,938	1,466	0,640	0,360	0,05
Ahornholz		0,691	1,441	0,480	0,520	0,06

Das Kunstholz II blieb bei 24 Stunden Einwirkung von Terpentinöl, Petroleum und Wasser unverändert. Alkalische Seifenlösung machte den Farbton ein wenig heller und matter, 5%ige Sodalösung machte ihn etwas heller und glanzlos.

Bei der Herstellung des Steinholzes werden vielfach Asbest, Holz, Stroh oder sonst geeignete Faserstoffe mit aufgelösten Mineralien verarbeitet, zu Platten oder dergl. geformt und unter hohem hydraulischem Druck gepreßt; bei hoher Wärme erfolgt dann noch Abbinden des Materials.

Aber auch zu Steinen für leichte Zwischenwände und Fachwerksbauten, zu Isolier- und Dübelsteinen werden mit Erfolg Holzmehl, Sägemehl und Sägespänen verwendet; sie werden mit einem Füllstoff und Kalk in einem Mörtelrührwerk gemischt und die Masse in Formen gefüllt und gepreßt; die Steine erhärten dann an der Luft. Auch die günstige Verwendung des Sägemehls in Verbindung mit Zement ist längst erkannt worden, und in ungezählten Tausenden werden heute Sägemehl-Zement-Blumentöpfe, Tröge und Kästen u. dergl. auf den Markt gebracht.

Man ersieht, wie vielseitig die Verwendung des Abfalles von Holz für Kunststoffe ist, ein Abfallstoff, der sich fast überall billig vorfindet. S. E.-Berlin.

[1]) S. Beton-Zeitung S. 187, Nr. 10, 1911.

[2]) Bezogen auf 1 qcm Fläche. Verlust nach 440 Umdrehungen der Schleifscheibe.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

29b. T. 19025. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse für Kunstseide und andere geformte Gebilde. Dr. Hermann Timpe, Braunschweig. 4. X. 13.

22g. C. 24197. Verfahren zur Herstellung von Konservierungs-, Imprägnierungs- und Anstrichmitteln für Holz. Chemische Fabriken Dr. Kurt Albert und Dr. Ludwig Berend, Amöneburg bei Biebrich a. Rh. 13. XII. 13.

12o. B. 66684 und 66685. Verfahren zur Herstellung von chlorierten Produkten aus Fetten, Oelen u. Wachsen, Balsamen und Harzen, dem Erdöl und seinen Fraktionen, dem Paraffin, sowie den Erd- u. Montanwachsen; Zus. z. Pat. 256856. C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof. 16. III. 12.

12q. A. 21023. Verfahren zur Herstellung von auch beim Erhitzen auf Temperaturen über 200° löslich bleibenden, festen harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. Jonas W. Aylsworth, East Orange, V. St. A. 10. II. 11. (11. II. 10).

38h. H. 62219. Ersatzprodukt für Korkmehl. Heinr. Hopf, Zliw b. Budweis, Böhmen. 22. IV. 13.

39b. A. 20125. Verfahren zur Herstellung eines unlöslichen und unschmelzbaren Produktes aus Phenolen und Formaldehyd. Jonas W. Aylsworth, East Orange Essex, New Jersey, V. St. A. 10. II. 11 (11. II. 10)

39b. A. 20548. Verfahren zur Herstellung von durch besondere Härte sich auszeichnenden Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. Jonas W. Aylsworth, East Orange, V. St. A. 6. V. 11.

39b. B. 69683. Verfahren zum Koagulieren von Gummisaft. Frs. Alban Byrne, Birmingham, Engl. 28. IV. 12.

39b. B. 71925. Verfahren zur Herstellung eines Ledereraatzes. Paul Braun, Berlin-Schöneberg. 17. V. 13.

39b. T. 18726. Verfahren zur Herstellung einer auf Flußsäurebehälter zu verarbeitenden Hartgummimischung. Dr. Heinr. Traun & Söhne, vorm. Harburger Gummi-Kamm Co., Hamburg. 11. VII. 12.

39b. A. 23956. Verfahren, chemische Apparate oder deren Teile durch Herstellung, Aus- oder Umkleiden mit Hartgummi chlor-, säure- und alkalibeständig zu machen. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft in Berlin. 8. V. 13.

28a. H. 58991. Verfahren zur Trocknung von Lackleder mit Hilfe von künstlichem Licht. Fa. Cornelius Heyl, Worms. 22. III. 13.

28a. R. 37249. Verfahren zur Herstellung einer freien Lignosulfosäure neben lignosulfosauren Salzen enthaltenden Gerbflüssigkeit aus Sulfitzellstoffablauge. Jacob Shotwell Robeson, Pennington, New Jersey, V. St. A. 30. I. 13.

39b. B. 69346. Verfahren zur Koagulierung von Kautschukmilch. C. H. Boehringer Sohn, Niederingelheim a. Rh. 31. X. 12.

39b. G. 39392. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden unter Zusatz von Reduktionsmitteln. Dr. János Gsell und Fa. Alois Schlesinger, Ofenpest. 11. I. 13.

Erteilungen:

39a. 271020. Vorrichtung zur Herstellung von künstlichen Geweben. Compagnie Française des Applications de la Cellulose, Paris. 19. II. 11. — Priorität aus der Anmeldung in Frankreich vom 1. III. 10 anerkannt.

29a. 271656. Vorrichtung zum Auswaschen von aufgespulter Kunstseide. Firma Fr. Küttner, Pirna a. E. 21. VII. 12.

29b. 271731. Verfahren, um Bastfasern, wie Jute usw., wollig und glänzend zu machen. Léon de Wolf-Wante, St. Nicolas, Waes. 9. IX. 11.

29b. 271747. Verfahren zur Herstellung von Nitrocellulose-Kunstseide. Cecil Shrager, London, und Rob. Denis Lance, Vernouillet, Seine & Oise. 14. IV. 12.

28a. 271843. Verfahren zur Umbildung von schlechtem Leder in gutes Leder. Louis Bogaerts, Bortel, Holland. 9. I. 13.

38h. 271797. Verfahren zum Konservieren und Schwerentflammbarmachen von Holz durch Tränken mit Lösungen von Ammonium- und Magnesiumsalzen und einem Antiseptikum; Zusatz z. Pat. 247694. Grubenholzimprägnierung, G. m. b. H., Berlin. 16. XI. 12.

39b. 271849. Verfahren zur Verbesserung von synthetischer kautschukartigen Produkten. Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 2. XI. 12.

Gebrauchsmuster.

39a. 588509. Vorrichtung zum Bestreichen von Stoffen mit einer flüchtigen Kohlenwasserstoff enthaltenden Masse. Hermann Berstorff, Maschinenbauanstalt, G. m. b. H, Hannover. 15. I. 14.

39a. 588532. Vorrichtung zum Bestreichen von Stoffen mit einer flüchtigen Kohlenwasserstoff enthaltenden Masse. Hermann Berstorff, Maschinenbauanstalt G. m. b. H, Hannover. 14. X. 12.

39a. 588550. Vorrichtung zur Herstellung von Knopfplatten aus Horn, Zelluloid o. dgl. Hörner & Dittermann, Barmen. 17. XII. 13.

39a. 588779. Maschine zum Schneiden von Zelluloid. Ernst Haupt, Naumburg a. S. 20. I. 14.

22i 591346. Mechanischer Trockenapparat für Gelatine- und Leimplatten. Georg Deuerling, Unterschwappach, Bez. Haßfurt, Unterfranken. 20. 1. 14.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. April 1914	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.-, Ausl. M. 22.-, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ☐ Zusend. f. d. Redakt. an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bez. sow. für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heyse-Str. 26.	4. Jahrgang Nr. 7

Die maschinelle Einrichtung der Ledertuch- und Wachstuch-Fabrikation.

Von Ingenieur Gustav Durst, Konstanz.

Nachdem ich in einem früheren Aufsatz (siehe „Kunststoffe" Jahrgang 3 Seite 261) eine allgemeine Uebersicht über die verschiedenen Erzeugnisse dieser Fabrikation gegeben habe, möchte ich im folgenden versuchen, ein Bild der maschinellen Einrichtung zu entwerfen. Aus Mangel an Zeit und Quellenmaterial muß ich es mir leider versagen, auf die geschichtliche Entwicklung der Maschinen einzugehen, die in Hinsicht auf das Alter dieser Fabrikation gewiß interessant wäre. Erwähnt sei nur, daß die zweite Hälfte des 18. Jahrhunderts eine Zeit der Blüte für diese Industrie gewesen sein muß. Zumindest schildert Goethe (Aus meinem Leben 1. Teil 4. Buch) eine große Wachstuchfabrik, die der Maler Nothnagel in Frankfurt a. M. errichtete, in der sowohl rohe Arten Wachstuch, die mit der „Spatel" gearbeitet und zu Rüstwagen verwendet wurden, als auch bedruckte Tapeten und feinste Artikel erzeugt wurden, die durch geschickte Arbeiter von Hand mit Blumen, Figuren und Landschaften bemalt wurden und so Goethes Interesse besonders erweckten. Gleichzeitig wird erwähnt, daß diese Wachstuchtapeten unverwüstlich und daher sehr beliebt waren. Von einer Erzeugung mit Maschinen ist in dieser Zeit wohl noch keine Rede; die zur Erzeugung roher Waren erwähnte „Spatel" ist wohl das noch heute verwendete Streichmesser; denn die Handarbeit ist auch heute noch nicht ausgestorben, sondern steht für manche Spezialartikel noch in Verwendung.

Die heutige Fabrik zeichnet sich gegenüber der erwähnten alten Fabrik durch ein entschiedenes Ueberwiegen der maschinellen Einrichtung aus; insbesondere die Farbmischerei und Streicherei haben durch die Entwicklung der Maschinen-Industrie einen gewaltigen Aufschwung genommen, und ist viel Handarbeit durch Maschinen ersetzt worden.

Eine moderne Wachstuchfabrik gliedert sich in eine ganze Reihe von Einzelbetrieben, die teils nötige Rohprodukte zu erzeugen haben wie: Firnisse, Lacke, fertige Farbmischungen etc., teils bestimmte Manipulationen der eigentlichen Fabrikation auszuführen haben wie: Streicherei, Schleiferei, Närbung, Druckerei etc. Hiezu kommen noch eine Anzahl von Hilfsbetrieben wie Stückfärberei, Appretur und Weberei mit ihren Hilfsbetrieben. Diese Hilfsbetriebe sind nicht unumgänglich notwendig, es gibt eine ganze Reihe von Wachstuchfabriken, welche die benötigten Rohgewebe von auswärts beziehen, ebenso ist es bei der heutigen Spezialisierung der Industrie möglich, die Gewebe im Lohn färben und ausrüsten zu lassen. Auf die Weberei braucht daher an dieser Stelle gar nicht eingegangen zu werden. Betreffend die Färberei sei erwähnt, daß hiezu die in einem Aufsatz „Die Fabrikation des Kunstleders (Pegamoid)" (Kunststoffe 2. Jhrg. Seite 102) erwähnten Maschinen zur Verwendung kommen. Das Färben wird meistens auf Jiggern vorgenommen, das Auspressen, Trocknen und Appretieren gleichfalls auf den dort beschriebenen Maschinen.

Nach diesem kurzen Ueberblick über die Hilfsbetriebe gehe ich nun zur Besprechung der Hauptbetriebe über. Es sind dies: 1. Firnisküche und Lackschmelzerei, 2. Farbmischerei, 3. Streicherei, 4. Kalanderraum, Schleiferei, 5. Drukkerei, 6. Adjustierraum.

Die Firnisküche und Lackschmelzerei zeigt der Natur der Sache nach wenig maschinelle Einrichtung. Der ganze Betrieb ist aus Gründen der Feuersicherheit immer von den übrigen Betrieben getrennt angelegt, und wird das Kochen wie bekannt über offenem Feuer oder durch überhitzten Wasserdampf vorgenommen; das letztere Verfahren zeigt hinsichtlich der Feuersicherheit bedeutende Vorteile, doch wird, da die Erhitzung oft bis nahe an den Entzündungspunkt des Oeles getrieben werden muß, auch hiedurch kein absoluter Feuerschutz erzielt. In vielen Betrieben findet sich auch eine Vorrichtung zur Erzeugung geblasener Oele, aus einem einfachen Kompressionsgebläse bestehend, vor. Reservoire, Benzin-Lagerräume etc. sind wohl nicht mehr zur maschinellen Einrichtung zu rechnen.

Wesentlich besser ausgestattet ist die maschinelle Einrichtung der Farbmischerei. Die Hauptprodukte dieses Betriebes sind einerseits angeriebene Farben, andererseits streichfertige Mischungen. Das Farbenreiben ist ein besonders heikler Vorgang, da die Farben, um eine genügend schöne und gleichmäßige Ware zu ergeben, ganz außerordentlich fein gerieben werden müssen.

In Verwendung stehen hauptsächlich Walzenstühle mit Porphyrwalzen, doch sind heute auch eine ganze Reihe anderer Materialien zur Konstruktion solcher Walzen herangezogen worden. Meist sind es Dreiwalzenstühle (eine Abbildung siehe meinen Aufsatz Kunstleder in Kunststoffe Jahrgang 2 Seite 124), deren Walzen in einer Ebene gelagert sind und durch Schraubendruck aneinandergepreßt werden. Auf zwei Walzen sitzt ein angepaßter Kasten auf, der die zu reibenden Materialien enthält, während an der dritten Walze ein Abstreifblech die geriebene Farbe abnimmt. Das Reiben auf dieser Maschine muß solange wiederholt werden, bis ausreichende Feinheit erzielt ist. Ein wesentlich minderer Effekt wird auf den sogenannten Tellermühlen erzielt (Abbildung siehe Kunststoffe Jahrgang 2 Seite 125); dieselben dienen daher der Hauptsache nach nur zum Reiben von Mischungen, die für weniger feine Artikel bestimmt sind, für Untergründe oder zum Durchmischen fertig geriebener Farben. Außer diesen angeriebenen Farben gibt es auch eine Reihe von Mischungen, bei denen ein Durchreiben nicht nötig ist; es tritt an dessen Stelle ein Durchkneten des betreffenden Füllmittels mit dem Firnis usw. Für diesen Zweck dienen in erster Linie horizontal gebaute Rühr- und Mischmaschinen, die kippbar eingerichtet sind. Als typisches Beispiel einer derartigen Maschine kann die in Jahrgang 1 Seite 304 der „Kunststoffe" abgebildete Knetmaschine von Werner & Pfleiderer angesehen werden. Die Abbildung zeigt die Maschine in gekippter Stellung, um den Inhalt zu entleeren. Es kommen auch Maschintypen mit nur einem Rührflügel in wesentlich leichterer Bauart zur Verwendung, jedoch nur für kleinen Rauminhalt von ca. 100 l. Für große Fassungsräume von 800—1000 l dienen ausschließlich schwere Konstruktionen, ähnlich wie die Abbildung. Eine Reihe der großen schweren Knetmaschinen bildet einen der technisch imponierendsten Ausschnitte aus der maschinellen Einrichtung der Wachstuchfabrikation.

Hiemit wäre eine Ueberblick über die zur Herstellung der nötigen Mischungen dienenden Maschinen gegeben, und gehe ich nun zur Besprechung der Hauptbetriebe über, der eigentlichen Wachstuchfabrikation.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist Ledertuch ursprünglich mit Hand erzeugt worden und haben hiebei sogenannte „Spachtel" — das sind breite Messer ohne Schärfe — eine Hauptrolle gespielt; für feinere Artikel wurden gewiß auch alle Werkzeuge des Anstreichers wie Bürste und Pinsel herangezogen. Im heutigen Großbetrieb ist diese Handfabrikation fast vollständig verdrängt; die Maschine arbeitet gleichmäßiger und billiger. Die der Maschine gestellte Aufgabe ist eine ziemlich einfache: ein Gewebe einseitig mit einer Masse von dünner bis dicker Teigkonsistenz zu bestreichen (in diesen Grenzen schwanken die verwendeten Massen, es gibt weder ganz wasserig-dünnflüssige noch schwer knetbare Massen, wie sie in der Gummifabrikation verarbeitet werden). Erschwerend wirkt hiebei nur, daß die rechte (gestrichene) Seite der Ware, der Natur der verwendeten Masse nach, nicht berührt werden darf, da die Massen meist mehrere Stunden zum Trocknen benötigen — und eine Berührung der nassen Oberfläche deren Gleichmäßigkeit sehr ungünstig beeinflussen würde. Anpassend an diese Verhältnisse hat sich mit der Zeit der Typus der Wachstuchstreichmaschine herausgebildet, wie er in Fig. 9 (Kunststoffe II Seite 126) abgebildet ist. Gegenüber den für Kunstleder verwendeten Spreadingmaschinen zeichnet die Wachstuchstreichmaschinen die Verwendung eines Gummituches aus, das als endloser Mantel um zwei Walzen läuft, von denen die rückwärtige (vom Einlauf aus gerechnet) angetrieben ist. Die prinzipielle Konstruktion gleicht der der Spreadingmaschine: die Ware wird unter einem Messer durchgezogen und so eine gleichmäßige Bestreichung der ganzen Fläche erzielt. Bei Kunstleder ist nun eine sofortige Trocknung möglich und kann daher nach der Trocknung durch Aufwickeln der Ware ein kräftiger Zug entwickelt werden; es ist daher möglich, durch Anbremsen und kräftigen Zug die Ware derart an das Messer anzupressen, daß die Masse gleichmäßig über die Fläche verteilt wird. Bei Wachstuchstreichmaschinen wird wohl auch durch angetriebene Kardenwalzen, pneumatische Zugtische oder ähnliche Konstruktionen ein Zug ausgeübt, doch wäre der Zug nicht ausreichend, um ein gleichmäßiges Andrücken an das Messer und damit im Zusammenhange ein gleichmäßiges Verstreichen zu erzielen. Das Gummituch hat daher sowohl den Zweck, durch gleichmäßigen Druck ein gleichmäßiges Verstreichen zu bewirken als auch, da es selbst angetrieben ist, die Ware mitzunehmen und den von den obenerwähnten Zugvorrichtungen ausgeübten Zug zu unterstützen. Ein weiterer Vorteil, den das Gummituch gewährt, liegt darin, daß es verschieden stark gespannt werden kann und die Neigung und Pressung des Messers gegen dasselbe nach Belieben verändert werden kann, wodurch die Menge der Masse, die man auf ein bestimmtes Warenquantum auftragen will, in weiten Grenzen reguliert werden kann. Das Gummituch muß, wie oben bemerkt, einen gleichmäßigen Druck gegen das Messer ausüben, ist daher ein ziemlich heikler Maschinenteil, da jede Ungleichmäßigkeit sich besonders bei feinen Waren außerordentlich ausprägt. Das seitliche Auslaufen der auf die Ware aufgebrachte Masse wird durch Spachtel verhindert, die dem, meist stumpfen, Winkel zwischen Messer und Gummituch angepaßt sind. Damit wäre ein Bild der Streichmaschine und ihrer Funktion gegeben, und gehe ich nun zur Besprechung der übrigen Maschinen für die eigentliche Tuchmanipulation über; es sind dies hauptsächlich Glättmaschinen wie Kalander und Schleifmaschinen. Die Ware muß nämlich sowohl im rohen Zustand als auch zwischen den einzelnen Strichen aufs sorgfältigste geglättet werden. Es ist dies dasselbe wie bei allen Anstreicherarbeiten: um einen ganz einwaudfreien Lackfarbanstrich zu erzielen, ist es gleichfalls nötig, sowohl den Untergrund aufs sorfältigste zu glätten als auch die Zwischenstriche zu schleifen; bei gewöhnlichen Anstreicharbeiten werden all diese Manipulationen mit Hand gemacht. Im Wachstuchgroßbetrieb sind auch hiefür Maschinen konstruiert. Das einfache Glätten der Rohware und der Ware nach dem Streichen wird mit Kalandern vorgenommen (Abbildung siehe Kunststoffe II Seite 103). Die Kalander bestehen aus einer Reihe von Stahlwalzen und meist Papierwalzen, derart, daß Papier- und Stahlwalzen abwechseln. Die Walzen werden durch Schrauben oder durch Hebel mit Gewichtsbelastung aneinander gepreßt; eine Walze ist von der Haupttransmission angetrieben, während die anderen Walzen durch aufgekeilte Zahnräder von dieser Walze aus angetrieben werden. Bei den in der Wachstuchfabrikation verwendeten Kalandern sind diese Zahnräder derart berechnet, daß die Umfangsgeschwindigkeiten aller Walzen gleich sind, so daß der Kalander nur durch den großen Druck und die Glätte der Walzen wirkt; solche Kalander heißen Rollkalander — im Gegensatz zu „Friktionskalandern", bei denen die Walzen verschiedene Umfangsgeschwindigkeiten besitzen, die daher außer durch Druck auch durch Reibung wirken. Die Stahlwalze ist durch Dampf heizbar. Die Papierwalzen sind unter großem Druck gepreßt und können auch durch Jutewalzen oder Baumwollwalzen ersetzt werden, doch haben sich Papierwalzen am besten bewährt. Die Kalander sind meist mit den später zu besprechenden Gouvrier-Kalandern in einem Raum unter-

gebracht, da das Zusammenstellen gleichartiger Maschinen in der Praxis vorteilhaft ist.

Die Schleifmaschinen bestehen aus hölzernen Trommeln mit Längsrinnen, in die entsprechend geformte Stücke Bimsstein eingesetzt sind (es werden auch künstliche Bimssteine, die in entsprechende Formen gepreßt sind, hiefür in den Handel gebracht); die Trommeln rotieren und die Ware wird mit entsprechender Geschwindigkeit und Spannung über die Trommeln gezogen. Da sich die eingekitteten Bimssteine leicht loslösen, ist zum Schutze der Arbeiter ein starkes Drahtnetz über die Maschine gespannt. Damit wären die Maschinen, die zur Herstellung vollständig glatter gestrichener Ware nötig sind, besprochen und ich gehe nun zur Besprechung der Maschinen über, die der Fertigausrüstung durch Närbung oder Bedrukken dienen.

Zum Närben dienen Gouvrierkalander, die im Prinzip den oben beschriebenen Rollkalandern gleichen; die Stahlwalze erhält jedoch eine Prägung der gewünschten Ledernarbe entsprechend; durch Netzen mit heißem Wasser werden die anpressenden Papierwalzen aufgeweicht, so daß sie beim Laufen sich der Narbe der Stahlwalze genau anpassen; ist der Kalander eingelaufen, so läßt man die Papierwalzen trocknen und hiedurch fest werden. Die fertiggestellte Ware wird nun unter kräftigem Druck durchgenommen und erhält so eine Pressung, die der Ware das lederähnliche Aussehen gibt. Die Närbung ist jedoch nie so ausdrucksvoll wie bei Kunstleder (vergl. meine Aufsätze über „Kunstleder" Kunststoffe II).

Andere Wachstuchwaren werden durch Bedrucken fertiggestellt und unterscheidet man hiebei Handdruck, Maschindruck und Spritzdruck. Für den Handdruck sind besondere maschinelle Einrichtungen nicht nötig, der Druck wird mit großen viereckigen Modeln vorgenommen, die das Muster in Form von Messingdrähten etc., die entsprechend zusammengesteckt sind, enthalten. Für den Maschindruck sind Druckmaschinen in Verwendung, die ähnlich wie Kattundruckmaschinen konstruiert sind, also aus einer Presseurwalze bestehen, an die ein oder mehrere Kupferwalzen drucken. Die Kupferwalzen erhalten das Muster vertieft eingraviert und sind sonst vollständig glatt gedreht. Die Walzen laufen in Oelfarben oder erhalten meist durch eine Auftragwalze Oelfarbe zugeführt; der Farbüberschuß wird durch ein angepreßtes Messer, Rackel genannt, abgenommen, so daß nur die vertiefte Zeichnung Farbe führt und beim Druck gegen den elastischen Presseur die Farbe an die Ware abgibt. Es können so in einer Operation soviel Farben als die Druckmaschine Walzen enthält, gedruckt werden.

Außer diesen Druckmaschinen gibt es noch eine andere Art der Druckeinrichtung, es ist dies der Surfacedruck. Hier ist das Dessin in erhabenem Zustand auf die Druckwalzen aufgebracht, ähnlich wie bei den Druckmodeln. das Einfärben der Druckwalzen geschieht mit eigenen Gelatinewalzen. Auch hier können bei entsprechender Einrichtung mehrere Farben auf einmal gedruckt werden.

Bei dem Spritzdruck endlich finden die bekannten Spritzapparate Verwendung, bei denen die Farbe durch einen starken Luftstrom zerstäubt wird, die Zeichnung selbst wird durch Schablonen erzielt; durch das Zerstäuben lassen sich äußerst feine Uebergänge und Nuancierungen erzeugen, die diesem Druck, obzwar er nicht so billig zu erzeugen ist, ein künstlerisches Uebergewicht besonders über den rohen Handdruck geben. Die Einrichtung besteht aus einem Kompressor zur Erzeugung der Druckluft, den Spritzapparaten nebst zugehöriger Rohrleitung und den nötgen Schablonen.

Zur endgültigen Fertigstellung der Ware gibt es noch eine Reihe von Hilfsmaschinen, so die Beschneidemaschinen, die rotierende Messer besitzen und dazu dienen, den unbestrichenen Seitenrand der Ware abzuschneiden; die Spitzenausschneidmaschinen für Spindborden: es ist dies ein mit spitzenartigen Mustern bedrucktes Wachstuch, das zur Verzierung der Fächer von Küchenkredenzen usw. Verwendung findet; die Maschine besteht gleichfalls aus radförmigen Messern, die verschiedene Zackenformen ausschneiden. Für bestimmte kleine Artikel finden Stanzmaschinen Verwendung, und ähnelt diese Gruppe von Maschinen den in der Papierindustrie verwendeten. Zum Messen der Ware werden Meßmaschinen verwendet, die entweder eine hölzerne Meßtrommel von genau bekanntem Umfang verwenden, deren Umdrehungen auf eine Meßuhr übertragen werden und so gestatten, das Metermaß direkt abzulesen oder die bekannten Laufräder, bei denen ein oder zwei an der Lauffläche gerippte Messingräder von der darunter fortgezogenen Ware gedreht werden, und wird auch hier die Zahl der Umdrehungen auf einer Uhr direkt in Metern abgelesen. Die Umrechnung ist natürlich ganz einfach; ist der Radumfang z. B. 100 cm, so entspricht eine Umdrehung genau 0' m und eine Umdrehung entspricht dem Fortbewegen des Zeigers um einen Teilstrich ein Teilstrich daher 0' m.

So wären wir nun am Ende der Besprechung der Maschinen der Wachstuchindustrie; ein großer Teil dieser Maschinen ist sehr heikel zu bedienen; einmal richtig eingestellt ist jedoch die Produktion eine ganz enorme und ist es daher nicht verwunderlich, daß die Maschine in ihrem unaufhaltsamen Vordrängen auch in der Wachstuchindustrie die Handarbeit beinahe vollständig ausgeschaltet hat.

Zelluloseazetate und andere organische Säureester der Zellulose.

Von E. J. Fischer. (Schluß.)

»Uebersicht der auf die Herstellung und Verwendung von Azetylzellulose und anderen organischen Estern der Zellulose erteilten deutschen, französischen, englischen und amerikanischen Patente.« (Fortsetzung von Nr. 3 und 4 „Kunststoffe", 2. Jahrg., 1912).

3. England.

Nr.	Schutzfrist datiert ab	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe der Patente
1 600	1911	H. Peters und W. Cullum	Herstellung unentflammbaren Zelluloseazetats.	Zellulose wird mit Dichlor- oder Epichlorhydrin und Palmitinsäure oder mit Petrolöl oder Glyzerin ohne oder mit Zusatz von Palmitinsäure erhitzt. Hierauf wird die Masse nach Entfernung des überschüssigen Dichlorhydrins mit verdünnter Ameisensäure und einem Gemisch von Methylalkohol und Palmitinsäure behandelt, zuletzt azetyliert.

Nr.	Schutzfrist datiert ab	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe der Patente
3 139	1911	A. Wohl	Herstellung von Lösungen aus Zelluloseestern.	Azetylzellulosen werden mit Kampherersatzmitteln, von denen in der Patentschrift zahlreiche namhaft gemacht werden, behandelt.
20 975	1911	Dreyfus	Herstellung neuer Arten von brennbarem und unentzündlichem Zelluloid.	
20 976	1911	„	Herstellung unentflammberer plastischer Massen aus Zelluloid.	Zelluloseazetate werden in Tetrachloräthan, Dichlor- und Trichloräthylen etc. gelöst, mit Kampherersatzmitteln oder Rizinusöl unter Zusatz von Farb- und Füllstoffen vermischt.
20 977	1911	„	Herstellung von Derivaten der Zellulose.	
20 978	1911	„	Darstellung von in Chloroform löslichen Zelluloseestern.	
20 979	1911	„	Darstellung von Films, Ueberzügen, künstlicher Seide, zelluloidartigen Massen und dergl. aus Zelluloseestern.	
3 869	1912	Badische Anilin- und Sodafabrik	Erzeugung von Zelluloseesterlösungen.	
7 687	1912	Lederer	Zelluloseester.	
8 990	1912	Knoll & Co.	Darstellung von in Ameisensäure und Chloroform unlöslicher Azetylzellulose.	Azetylzellulosen, die in Essigsäure und Chloroform löslich sind, können bei Verwendung verschiedener Katalysatoren (Sulfate, Bisulfate, organ. Sulfosäuren, Sulfinsäuren) bei der Azetylierung unter bestimmten Bedingungen in neue Azetylverbindungen übergeführt werden, die in Essigsäure und Chloroform unlöslich sind.
10 706	1912	Akt.-Ges. f. Anilin-Fabrikation	Zelluloseester organischer Säuren.	Man läßt auf das bei der Behandlung von Zellulose mit Schwefelsäure und viel Wasser enthaltender Salpetersäure entstehende Produkt ein Fettsäureanhydrid oder -chlorid, in Gegenwart eines geeigneten Katalysators einwirken.
12 995	1912	Borzykowski	Herstellung gefärbter Zelluloseester.	
15 868	1912	Peschke	Erzeugung von Zelluloseazetaten.	Als Kondensationsmittel bei der in üblicher Weise ausgeführten Azetylierung dienen z. B.: wasserfreies Kupfersulfat, Kupfernitrat, Kupferchlorid oder eine Mischung von Kupferazetat und Kupfernitrat.
20 527	1912	Wohl	Herstellung von Zelluloseestern.	
21 376	1912	Dreyfus	Darstellung von Zelluloseestern oder ihrer Umwandlungsprodukte.	
22 645	1912	„	Darstellung von Zelluloseestern.	
27 227	1912	Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering und Loose)	Behandlung von Azetylzellulose.	
27 228	1912	„	Azetylieren von Zellulosen und ihren Umwandlungsprodukten.	Bei der Azetylierung der Zellulose und ihrer Umwandlungsprodukte werden kleine Mengen von Hydrazin- oder Hydroxylaminsulfat zugesetzt, wodurch die Esterifizierung schneller von statten geht und keine höheren Temperaturen erforderlich werden.
2 178	1913	„	Behandlung von Azetylzellulose.	
2 491	1913	Knoll & Co.	In Ameisensäure und Chloroform unlösliche Azetylzellulose.	
3 849	1913	Verein f. Chem. Industrie in Mainz	In Aethylazetat lösliche Zelluloseester.	
4 353	1913	Knoll & Co.	Zelluloseester organischer Säuren.	
6 035	1913	Lilienfeld	Zelluloseester, ihre Bereitung und Derivate.	
16 905	1913	Knoll & Co.	Azetonlösliche Säureester der Zellulose.	
18 105	1913	Püschel	Reinigen und Aufarbeiten von Zelluloid, Azetylzellulose u. dgl.	Die Gegenstände werden kurze Zeit und bei gewöhnlicher Temperatur in englische Schwefelsäure getaucht, hierauf mit Wasser gewaschen, getrocknet, event. in starken Alkohol gelegt und zuletzt mit Kampherzelluloid überzogen.
19 008	1913	Verein f. Chem. Industrie in Mainz	Zelluloseester.	
29 882	1913	Jacquet	Zelluloseester.	
1 156	1914	Akt.-Ges. f. Anilin-Fabrikation.	Zelluloseester organischer Säuren.	

4. Amerika (Vereinigte Staaten).

Nr.	Schutzfrist datiert ab	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe der Patente
1 015 155	1910	A. Eichengrün	Darstellung einer Zelluloseazetatverbindung.	Behandlung der Zelluloseazetate mit Mischungen aus Alkohol und Kohlenwasserstoffen unter Anwendung von Wärme, z. B mit der Mischung eines aliphatischen Alkohols nnd aromatischen Kohlenwasserstoffs.
1 015 156	1910	„	Plastische, zelluloidähnliche Masse.	Einwirkung von Zelluloseazetaten bei Gegenwart von Kampher oder Kampherersatzmitteln, event. von Zelluloseazetat nicht lösenden Stoffen, in der Wärme auf ein Gemisch von einem Alkohol und einem aromatischen Kohlenwasserstoff, z. B. Toluol, und Verflüchtigen der Lösungsmittel.
1 027 486	1911	W. G. Lindsay u. Zelluloid-Company	Lösungsmittel für Azetylzellulose.	Zelluloseazetat wird in einer Mischung von Azetodichlorhydrin und Alkoholen, event. unter Hinzufügung anderer Lösungsmittel, Farbstoffe und indifferente Substanzen gelöst.
1 027 614	1911	„	„	Das Lösungsmittel ist Aethylenchlorhydrin mit oder ohne Zusatz von anderen flüssigen oder festen Substanzen.
1 027 615	1911	„	„	Das Lösungsmittel ist Aethylenazetochlorhydrin mit oder ohne Zusatz von anderen flüssigen oder festen Substanzen.
1 027 616	1911	„	„	Das Lösungsmittel ist eine Mischung von Aethylenchlorid und Alkohol (Aethyl- oder Methylalkohol) mit oder ohne Zusatz von anderen Lösungsmitteln.
1 027 619	1911	„	„	Zum Lösen dient ein Körper von möglichst hoher Flüchtigkeit, z. B. Azeton, dem Benzylbenzoat zugesetzt ist
1 030 311	1911	J. Koetschet, M. Theuman und Soc. Chimique des Usines du Rhône	Azetylierung von Zellulosestoffen.	Einwirkung von Essigsäureanhydriddämpfen, event. bei vermindertem Druck auf das Zellulosematerial.
1 035 108	1905	W. H. Walker	Zelluloseester.	Organische Zelluloseester, z. B. Zelluloseazetat, werden in einem Halogensubstitutionsprodukt, insbes. Chlorderivat, des Bethans aufgelöst.
1 039 782	1910	H. S. Mork und Chemical Products Company	Zelluloseester.	Lösung von Zelluloseazetat in Methylchlorazetat, event. unter Zusatz anderer Lösungsmittel, z. B. eines einwertigen, unter 80° siedenden Alkohols der Paraffinreihe.
1 041 112	1911	W. G. Lindsay und Zelluloid-Company	Lösungsmittel für Azetylzellulose.	Das Lösungsmittel ist eine Mischung von Pentachloräthan und Methylalkohol, gleiche Volumina, event. in Verbindung mit anderen flüssigen oder festen Lösungsmitteln.
1 041 113	1911	„	Herstellung von plastischen Azetylzelluloselösungen und Lösungsmitteln dafür.	In Azeton gelöste Azetylzellulose wird mit Triphenylphosphat oder Trikresylphosphat und Toluolsulfonamid, Aethylparatoluolsulfonamid, Benzolsulfonamid, Aethylazetanilid, Methylazetanilid vermischt, sodann Aethyl- oder Methylalkohol hinzugefügt.
1 041 114	1911	„	Lösungsmittel für Azetylzellulose.	Das Lösungsmittel ist eine Mischung von Trichlorhydrin mit einem oder mehreren Alkoholen, event. unter Zusatz von anderen flüssigen oder festen Körpern.
1 041 115	1911	„	Darstellung einer Azetylzelluloseverbindung.	Gemisch von in Azeton gelöster Azetylzellulose mit Kampher, Methylalkohol und einem oder mehreren organischen Phosphaten (vgl. Amer. P. 1041113).
1 041 116	1911	„	Umwandlung von Azetylzellulosen.	Gemisch von in Azeton gelöster Azetylzellulose mit Kampher, Aethylalkohol und einem oder mehreren organischen Phosphaten (vgl. Amer. P. 1 041 113).
1 041 117	1911	„	Herstellung von plastischen Azetylzelluloseverbindungen.	Azetylzellulose, in Azeton gelöst, wird mit einem oder mehreren substituierten Azetaniliden (Tetrachloräthylazetanilid, Trichlormethylazetanilid) und einem oder mehreren organischen Phosphaten (vgl. Amer. P. 1041113) unter Zusatz von Methylalkohol vermischt.
1 041 118	1911	„	„	Wie Pat. 1941117, nur statt Methylalkohol Aethylalkohol.
1 041 587	1912	B. Borzykowski	Herstellung gefärbter Zelluloseester.	Gleichzeitige Behandlung von Zellulose oder zellulosehaltigem Material mit einem geeigneten Färbe- und Azidylierungsmittel.
1 045 990	1909	W. G. Linsay und Zelluloid-Company	Herstellung einer Azetylzelluloseverbindung.	Man löst Azetylzellulose in einem geeigneten Lösungsmittel und fügt Harnstoff hinzu, und zwar auf 100 Teile Azetylzellulose 1 bis 2 Teile Harnstoff.
1 046 729	1910	E. Bronnert u. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges.	Erzeugung von Formylzellulosen.	Zellulosehydratabfall von der Kunstseidefabrikation wird in Ameisensäure von ca. 96 pCt. (bei 50° C.), oder in konzentrierter Ameisensäure unter Entfernung des Säureüberschusses gelöst.
1 050 065	1909	W. G. Lindsay u Zelluloid-Company	Herstellung einer nicht brennbaren Zelluloseverbindung.	Mischung von Azetylzellulose, Triphenylphosphat, Azeton (und Azetylentetrachlorid).
1 051 165	1910	B. R. Seifert, F. Todtenhaupt u. Chem. Fabrik von Heyden A.-G.	Herstellung von Zelluloseestern der Fettsäuren.	Getrocknete Zellulose wird mit Fettsäureanhydriden in Gegenwart von einem Chlorderivat der Schwefelsäure behandelt.
1 061 771	1910	H. S. Mork und Chemical Products Company	Behandlung von Zelluloseestern.	Aus höheren Zelluloseazetaten von faseriger Struktur, besonders Zellulosetriazetat, wird ein Teil der gebundenen Säure abgespalten. Diese teilweise Verseifung kann durch Kalium- oder Natriumhydroxyd, Salz- oder Schwefelsäure, auch durch Natriumkarbonat oder Ammoniak erfolgen.

D. R.-P. Nr.	Schutzfrist datiert ab	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe der Patente
1 061 977	1911	E. Bronnert und Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges.	Herstellung von Formylzellulose.	Aus Lösungen gefälltes, schwach hydrolysiertes Zellulosehydrat wird der Einwirkung konzentrierter Ameisensäure unterworfen.
1 067 785	1911	W. G. Lindsay u. The Celluloid-Company	Nicht entflammbare Zelluloseverbindung.	
1 069 445	1912	A. Loose u. Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering).	Azetylieren von Zellulose.	
1 076 215	1911	W. G. Lindsay u. The Celluloid-Company.	Plastische Massen aus Azetylzellulose.	Azetonlösliche Azetylzellulosen werden mit Kampher und Methylalkohol innig gemischt.
1 076 216	1911	"	"	Azetonlösliche Azetylzellulosen werden mit Kampher und Aethylalkohol innig gemischt.
1 079 773	1912	H. Koller.	Zelluloseverbindungen.	Behandlung von Zelluloseestern in Gegenwart von Phenolen mit den Chlorsubstitutionsprodukten des Aethylens, die mehr als 2 Atome Chlor substituiert erhalten.
1 082 167	1913	F. Paschke und Safety Celluloid Co. Ltd.	Zelluloseazetat.	Als Kondensationsmittel bei der Azetylierung dienen wasserfreie Kupfersalze (vgl. Engl. Pat. 15868 v. 1912).

Ueber Papier- und Zellstoffgarne.

Regierungsrat Dr. K. Süvern, Berlin-Lichterfelde.

(Fortsetzung von Seite 110).

Wie die zuletzt behandelten Verfahren geht auch das D. R. P. 186575 Kl. 76c vom 24. III. 1905 von Emil Claviez in Adorf i. Voigtl. von fertigem Papier aus. Die angefeuchtete Papierbahn wird unter Spannung aufgerollt und während des Aufrollens in parallelkantige Streifen zerschnitten. Jeder Streifen wird dann von einer Rolle herab, nachdem die Imprägnierflüssigkeit genügend eingewirkt hat, unmittelbar zu einem fertigen Faden drelliert und nach nochmaliger Befeuchtung durch ein Nitschelwerk verdichtet und geglättet. In

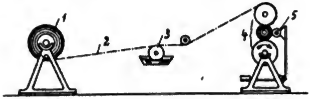


Fig. 41.

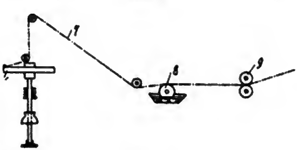


Fig. 42.

Figur 41 und 42 ist das Verfahren schematisch dargestellt, Figur 43 zeigt einen Vertikalschnitt durch die Maschine, die den ersten Teil des Verfahrens bis zum Drellieren ausführt. Die von der Rolle 1 abgezogene Papierbahn 2 wird bei 3 befeuchtet und in der Aufwickelvorrichtung 4 aufgewickelt, wo sie durch die Schneidvorrichtung 5 in Streifen zerschnitten wird. Die erhaltenen Papierstreifenrollen werden entsprechende Zeit der Einwirkung der Imprägnierflüssigkeit ausgesetzt und danach auf der Spindel 6 drelliert. Der geschlossene Faden 7 gelangt nochmals über eine Befeuch-

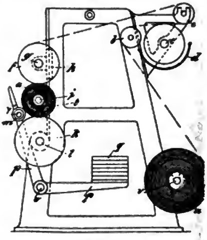


Fig. 43.

tungsvorrichtung 8 nach dem Nitschelwerk 9, wo er seine Glättung erfährt. Zwischen Spindel und Nitschelwerk kann auch noch ein Strecken des Fadens erfolgen. In Figur 43 kommt die von der Rolle a ablaufende Papierbahn über die Leitwalze b nach der Leitwalze e und gleitet zwischen b und e über die Walze c, die in dem Bottich d läuft. d enthält die Flüssigkeit, mit der das Papier getränkt werden soll. Von e geht das Papier über die verschiebbar gelagerte Metallwalze f auf eine ebenfalls verschiebbar gelagerte Metallwalze i, die durch Reibung von der auf Zapfen l unverrückbar gelagerten Antriebswalze k mitgenommen wird, wodurch das Papier auf die Walze i aufgewickelt wird. Die in den um o drehbar gelagerten Schwinghebeln p drehbar gelagerte Messerwelle 7 trägt je nach de Anzahl der zu schneidenden Papierstreifen die entsprechende Anzahl

Messer m. Die Messer werden mittels des Hebels p und dessen nach Bedarf zu wählender Beschwerung q an die das Papier aufwickelnde Walze i gepreßt, wodurch das Papier geschnitten wird. Das österreichische Patent 24654 und das französische Patent 352876 betreffen denselben Gegenstand.

Bei der Vorrichtung nach D. R. P. 187820 Kl. 76c vom 21. IX. 1905, die Sophia Funke geb. Coerschulte in Friedrichshagen b. Berlin geschützt wurde, sind die durch Strecken vorbereiteten Papierstreifen aufgespult und die Spulen a, a^1 sind in die Gabel b eingespannt,

Fig. 44

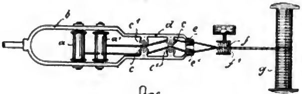




Fig. 45.

die in Drehung versetzt wird (Fig. 44). Die von den Spulen ablaufenden Papierstreifen sind zwischen Rollen c, c^1 durchgeführt, die in dem Kopfstück d der Gabel gelagert sind, sich also mit der Gabel drehen und, wie aus Figur 45 ersichtlich ist, so gestaltet sind, daß die zwischen den Rollen c, c^1 hindurchlaufenden Papierstreifen vorgerundet werden. Diese vorgerundeten Papierstreifen gehen dann durch die konischen Mundstücke e, e^1 und werden hier durch die sich verengenden Durchgangsöffnungen voll gerundet. Sie laufen dann zwischen Anfeuchtern f, f^1 hindurch, die z. B. aus weichen Bürsten bestehen, denen eine sie beständig feucht haltende Flüssigkeit (Glyzerin, Stärkelösung, Schellacklösung) zugeführt wird. Die Fäden gelangen dann zu der Aufwickelvorrichtung g, die den fertigen Faden aufwickelt.

Nach dem D. R. P. 194354 Kl. 76c vom 1. VI. 1906 (= amer. P. 974132) derselben Erfinderin wird aus einem einzigen Papierstreifen ein weiches und schmiegsames Gespinnst sowohl bei feinsten wie bei allerstärksten Nummern dadurch hergestellt, daß die Streifen vor dem Runden oder Drellieren in ihrer Längsrichtung gefaltet oder gekreppt werden. Das wird z. B. in der Weise erreicht, daß man die Streifen feucht über einen Trockenzylinder führt, auf welchem sie infolge der Erhitzung mäßig fest ankleben und sie nun dort seitlich zusammenschiebt, etwa durch mechanisch sich auf und zu bewegende Greifer oder Zangen, die den einzelnen Streifen an seinen Rändern fassen und nach der Mitte zusammenschieben. Der so zusammengefaltete Streifen ist damit vom Trockenzylinder abgelöst, seine Breite ist um ein Mehrfaches verringert und die Rundung oder Drellierung, die auf bekannte Art geschehen kann, ist nun leicht auszuführen. Es können daher auch Faserstoffe von geringer Haltbarkeit verarbeitet werden.

Etwas Aehnliches betrifft das österr. Patent 32549 vom 9. XI. 1906/15. XI. 1907 von H. Čuhel in Ingrowitz und O. Rozvoda in Hlinsko, nach welchem ebenfalls der Papierstreifen, nachdem er mit etwas Klebstoff versehen ist, der Länge nach gefaltet wird. Darauf wird er an seinen Längsrändern mit wellenartigen Eindrücken (Riffeln) versehen, und schließlich der Länge nach gebogen, indem er mit einem oder mehreren, in der Längsrichtung verlaufenden Eindrücken versehen wird. Die verschiedenen Stadien der Herstellung eines solchen Fadens sind in Aufsicht und Querschnitt aus Figur 46 ersichtlich. Das erhaltene Vorgarn kann für sich allein versponnen werden. Soll aus dünnerem Papier oder aus schmäleren Streifen ein dickeres Gespinst erzeugt werden, so kann der Papierstreifen mit einem



Fig. 46.

seine Elastizität und Faltbarkeit erhöhenden Füllstoff vereinigt und alsdann versponnen werden. Diese Füllstoffe — Wollabfälle, nicht verspinnbare Tierhaare oder Pflanzenfasern, Torf, Stroh, Asbest, Zement — werden durch Auflegen oder Aufstreuen auf dem mit Klebstoff versehenen Streifen vor dem Falten befestigt. Die Füllstoffe kommen nach dem Falten auf der Außenseite des gefalteten Streifens zu liegen. Es können auch zwei oder mehr Streifen von Papier verschiedener Güte gemeinschaftlich gefaltet werden, so daß nach dem Falten die bessere Papiersorte auf der Außenseite des gefalteten Streifens zu liegen kommt.

Bei der Spinnmaschine zum Verspinnen von Zellstoffstreifen, die der Carl Hamel, Akt.-Ges. in Schönau b. Chemnitz durch das D. R. P. 194761 Kl. 76c vom 17. X. 1905 geschützt wurde, wird die noch feuchte Streifenrolle nicht wie bei älteren Einrichtungen lose, sondern fest auf die drahterteilende Spindel aufgesteckt und der Streifen vom äußeren Rollenumfange abgezogen. Indem so bei der Drellierung des Bändchens die Bändchenrolle sich mit der vollen Geschwindigkeit der in der Richtung des Bändchenauflaufs sich drehenden Spindel drehen muß, wird durch Fliehkraftwirkung ein Ballon gebildet, und dieser wird im Kreise durch die Luft geschwenkt. Es wird so mit der Drellierung eine weitgehende Vortrocknung und dadurch eine solche Festigkeit des Gespinstes erzielt, daß es weiterhin durch eine geheizte Glättmulde gezogen werden kann, die, der Aufwickelvorrichtung vorgelegt, die Trocknung des Gespinstes vollendet und ihm den Finish erteilt. In Figur 47 ist a die drahterteilende Spindel, die ihren Antrieb durch Schnur b von der Trommel c erhält, deren Welle c^1 mittels Vorgeleges die Antriebswelle f für die Wickelspindel g in Umdrehung versetzt. Mit der Spindel a ist der Teller d fest verbun-

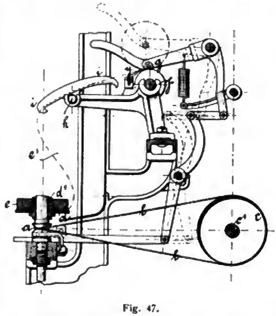


Fig. 47.

den, auf dessen obere Warze d^1 die Hülse des Bandröllchens e federnd aufgesetzt wird, so daß es, an Eigenbewegung gehindert, von der Spindel a mitgenommen wird. Der Aufwickelwalze g ist die Glättmulde i vor-

gelegt, die auf einem längs der Maschine sich erstreckenden Heizrohr h angeordnet ist. Zwischen Glättmulde und Wickelwalze bewegt sich der Fadenführer y. Die strichpunktierte Linie e^1 bezeichnet den Ballon, welchen das Bändchen unter der Schleuderwirkung der drahterteilenden Spindel bildet.

Bei der von John Dymock in Stockport (Chester, Engl.) angegebenen Vorrichtung zur Herstellung von Schnur oder Bindfaden aus Papierstreifen (D. R. P. 197795 Kl. 76c vom 27. V. 1906, brit. P. 16039/1905, amer. P. 919332, franz. P. 366890) wird der von dem Papierwickel kommende Papierstreifen angefeuchtet und nach dem Durchlaufen der Lieferwalzen und vor dem Zusammendrehen durch die Spindel durch einen nicht drehbaren, hohlen, kegelförmigen Trichter und außerdem über eine Nutenrolle geleitet, um dadurch gerundet zu werden. Der hohlkegelförmige Trichter ist an seinem Umfange gänzlich geschlossen, so daß der eingeführte Papierstreifen zunächst an seinen Enden eingebogen wird. Der Papierstreifen läuft beim Austritt aus dem Trichter über eine spitzwinklig genutete Führungsrolle, die ihn weiter zusammendrückt, ehe er durch den Spinn-

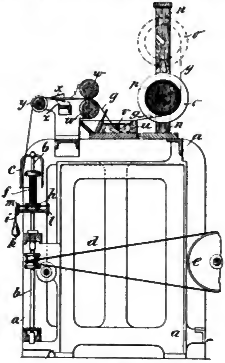


Fig. 48.

flügel seine Drehung erhält. Wie aus Figur 48 ersichtlich, sind an dem Gestell a in einer oder mehreren Reihen senkrechte Spindeln b gelagert, von denen jede mit einem Flügel c versehen ist und durch die Schnur d von der Trommel e aus gedreht wird. Jede Spindel ist zur Aufnahme einer Spule f eingerichtet, die sich mit der Spindel dreht und durch eine Schiene l gehoben und gesenkt wird. Jede Spule steht unter dem Einfluß einer Bremse, welche die Drehung der Spule genügend verzögert, damit der Flügel c die nötige Voreilung erhält, die notwendig ist, um das Papierband g, aus welchem der Faden besteht, auf die Spule f aufzuwickeln. Die Bremse kann aus einer an der Spule f befestigten oder mit ihr aus einem Stücke gefertigten Scheibe h und einer Schnur i bestehen, die durch ein Gewicht k oder in sonst geeigneter Weise in Reibungseingriff gehalten wird. Der Grad der Reibung kann vergrößert werden und dem Flügel kann eine größere Voreilung gegeben werden in dem Maße, wie der Durchmesser der Spule zunimmt. Zu diesem Behufe besitzt die die Spule aufnehmende Schiene l an der Vorderkante Ausnehmungen m, welche die das Gewicht tragende Schnur i aufnehmen und dadurch ermöglichen, sie mehr oder weniger um die mit der Spule verbundene Scheibe h herumzulegen. Für jede Spindel ist auf der Rückseite der Maschine eine Spule o in dem Rahmen n angeordnet, die eine Rolle Papierstreifen trägt. Von dieser Rolle läuft der Papierstreifen g zuerst durch einen Anfeucht- oder Leimtrog u unter einer Stange v hinweg, dann durch ein paar Zuführwalzen w und schließlich zu der Rundungsvorrichtung. Sie besteht aus einem hohlen, an seinem Umfange geschlossenen Kegel x in Verbindung mit einer spitzwinklig genuteten Rolle oder Scheibe y, die oberhalb der Spindel b gelagert ist. Das Papierband verläßt den Kegel x an seinem engeren Ende mit eingebogenen Rändern und kommt zu der Nutenwalze y, welche das Band weiter kräuselnd zusammendrückt und ihm gleichzeitig als Führung dient, um es zu dem Spinnflügel zu leiten. Das Band a wird durch den Flügel laufend gedreht und alsdann auf die Spule f der Spindel b aufgewunden. Der Trichter x kann auswechselbar oder so beschaffen sein, daß er andere Hohltrichter aufnehmen kann, deren Größe und Oeffnung der jeweiligen Breite des für den Faden benutzten Papierstreifens angepaßt ist.

Bei der britischen Patentschrift 24527 vom Jahre 1906 von R. Urgoiti in Lille handelt es sich um solche zusammengesetzten Fäden, bei denen ein Kern von Papier vollkommen von darumgesponnenem Textilmaterial umhüllt ist. Von der Spule 1 (Fig. 49) läuft ein Vorgespinst 10 aus Leinen, Hanf, Jute oder dergl. zwischen die Speisewalzen 2, 3 der Maschine 6. Es geht dann über eine Schiene 11 und kommt danach zwischen die Zylinder 4 und 5, welche das Verziehen besorgen. Von der Spule 8 läuft ein Papierstreifen 9 über den Zylinder 3 und unter der Schiene 11 hinweg durch den Führer 14 gleichfalls zwischen die Zylinder 4 und 5, wo er in das Vorgespinst 10 eintritt und während der Fadenbildung mit verzwirnt wird, wobei er den Kern des zusammengesetzten Fadens bildet, der nach der Spule 13 geht. Der Fadenführer ist so eingerichtet, daß sowohl bei Rechts- als bei Linkszwirnung der Papierstreifen innen liegt. Eine andere Ausführungsform der Erfindung dient zur Herstellung gröberer Nummern.

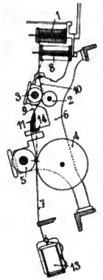


Fig. 49.

Bei der von L. König in Berlin angegebenen Vorrichtung zur Herstellung von Papiergarn (D. R.-P. 209952 Kl. 76c vom 17. VII. 1907) wird wieder von Papierstoffstreifen ausgegangen, wie es bereits bei den Kellner-Türkschen Verfahren besprochen ist (s. Kunststoffe 1914, Seite 23 und 44). Das Neue der Königschen Einrichtung besteht in einer größeren Anzahl von Entwässerungszylindern für den Papierstoff, die in einem gemeinsamen Stoffkasten einzeln drehbar nebeneinander angeordnet sind. Die Abdichtung der Entwässerungszylinder gegeneinander erfolgt durch schmale, die Stoßfugen der Zylinder überdeckende Ringe. Von den Entwässerungszylindern werden die gebildeten Faserfilzschichten durch über sie laufende Filze abgenommen und gelangen nach Passieren mehrerer Preßwalzenpaare unmittelbar zu einer Spinnvorrichtung (4 Zeichnungen).

Eine ganz neue Art der Papiergarne stellte E. Claviez in Adorf i. Vogtl. nach dem D. R. P. 224420 Kl. 76c vom 6. II. 1908 (= österr. P. 42224, und

amer. P. 999008) aus einem Stoffe her, der aus Holzstoff, Zellulose oder dergl. hergestelltem Papier besteht, mit dem ein Vließ oder ein Flor aus Textilfasern aller Art — Baumwolle, Wolle, Leinen, Jute oder dergl. — vereinigt ist. Durch diese Herstellung erhält das Papier einen vollkommen gleichmäßigen Belag von Textilfasern, die dem Papier, besonders aber dem daraus gewonnenen Gespinst, eine bedeutend höhere Festigkeit und Elastizität geben. Und da die Drellierung der Papierstreifen zweckmäßig so vorgenommen wird, daß die Textilfasern sich danach auf der Außenseite des Fadens befinden, so hat das Gespinst auch eine textilfadenähnliche Beschaffenheit und Geschmeidigkeit. Die Vereinigung der Papierbahn mit dem Faservließ erfolgt am besten während der Herstellung des Papiers auf der Papiermaschine und zwar am besten am Anfange des Papiermaschinensiebes, weil dadurch die beste und innigste Verbindung der beiden Bestandteile möglich ist. Jedenfalls muß die Vereinigung vor den Trockenzylindern erfolgen. Diese besondere Art der Herstellung eines Papiers in Verbindung mit Textilfasern beschreibt Claviez in seinem D. R. P. 216205 Kl. 55d vom 7. VIII. 1908 (= schweizer. P. 48100, franz. P. 397279, brit. P. 27123/1908). Das Vließ kann aber mit der fertigen Papierbahn auch durch Befeuchten oder Verkleben verbunden werden, da aber dabei die Vereinigung keine so innige ist, eignet sich so hergestellter Stoff nicht so gut für die Herstellung von Gespinsten. Diese Gespinstherstellung erfolgt in bekannter Weise durch Zerschneiden des Stoffes in mehr oder weniger breite Streifen und Drellieren. Die nach diesem Verfahren hergestellten Garne haben den Nachteil, daß infolge der unbedeckt gebliebenen Papierseite, welche bei der Verspinnung des Streifens nach innen gewendet wird, es dem Kern des Gewebes an der zur Erzielung großer Elastizität, Haltbarkeit und Geschmeidigkeit erforderlichen Polsterung fehlt. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, hat Claviez nach dem D. R. P. 235828 Kl. 76c vom 21. XI. 1909 die Papierbahn auf beiden Seiten mit je einem Vließ aus Textilfasern versehen. Die daraus hergestellten Garne sind geschmeidig und füllig. Die Vereinigung von Papier und Vließ erfolgt gleichfalls am besten auf der Papiermaschine, und zwar während der Papierbrei das Sieb passiert. Die Vließe können aber auch mit der fertigen Papierbahn verbunden werden. Für gewisse Zwecke kann man kurze Fasern auf die eine Seite und langfaserige auf die andere Seite der Papierbahn legen und die daraus hergestellten Streifen so zusammendrehen, daß man die kurze Faser in das Innere des Fadens, die lange Faser aber in die äußeren Teile des Gespinstes bekommt. Es wird dadurch ein voluminöser, aber spezifisch leichter Faden erhalten.

(Fortsetzung folgt.)

Gummischuhe.

Von Gerhard Hübener. (Schluß.)

Einige patentierte Verfahren, welche die im vorstehenden beschriebene, allgemein gebräuchliche Fabrikationsweise in manchen Teilen spezialisieren resp. vereinfachen sollen, seien im folgenden noch mitgeteilt.

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von aus Kanevas oder ähnlichen Stoffen bestehendem, mit Gummisohle und teilweise mit Gummiüberzug versehenem Schuhwerk. D. R.-P. Nr. 132992 vom 21. Juni 1901. Patrick Millar Malthew in Edinbourgh.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von aus Kanevas oder ähnlichen Stoffen bestehendem, mit Gummisohle und teilweise mit Gummiüberzug versehenem Schuhwerk, dadurch gekennzeichnet, daß der Oberteil an seinen Rändern mit einem durch Ein- oder Aufwalzen hergestellten Ueberzug von nicht vulkanisiertem Kautschuk versehen wird, worauf die Befestigung der Gummisohle oder des Glanzgummistreifens unmittelbar erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, daduroh gekennzeichnet, daß der Glanzgummistreifen aus einem elastischen Gewebe hergestellt wird, auf dessen einer Seite ein Ueberzug aus nicht vulkanisiertem Kautschuk durch Einwalzen hergestellt ist, während die andere Seite derselben mit einem Glanzgummiüberzug ausgestattet wird.

3. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die eigentlichen mit veränderlicher Geschwindigkeit einstellbaren Kalanderwalzen seitlich des Maschinengestelles (F) hervortreten, um auf diese Weise das Ueberziehen des Oberrandes, dessen Breite mittelst des Durchschlags (N) geregelt werden kann, mit nicht vulkanisiertem Kautschuk durch Ein- oder Aufwalzen desselben zu ermöglichen.

Gegenstand der Erfindung bildet ein Verfahren zur Herstellung von aus Kanevas oder ähnlichen Faserstoffen bestehendem, mit Gummisohle und teilweise mit Gummiüberzug ausgestattetem Schuhwerk und eine zur Ausführung dieses Verfahrens dienende Vorrichtung. Der Zweck der Erfindung besteht darin, genanntes Verfahren dadurch rationeller zu gestalten, daß die Ränder des Oberteiles durch Ein- oder Aufwalzen versehenen Ueberzug aus nicht vulkanisiertem Kautschuk versehen werden, an welchem die Gummisohle des Schuhes oder der Gummiüberschuh oberhalb der Sohle sodann befestigt wird.

Bei den bisher bekannten Verfahren von teilweise mit Gummiüberzug versehenen Zeugschuhen wird dieser Glanzgummiüberzug entweder mittelst eines aus einer Kautschuklösung bestehenden Ueberzuges befestigt, welch letzterer auf das Zeug aufgebracht wird, von wo aus der Oberteil dem Rand entlang umschlossen oder abgeschnitten ist. Bekannt ist ferner ein in der Weise ausgeführtes Verfahren, wonach man auf die Stellen, an welchen der Gummiüberzug befestigt werden soll, Streifen aus nicht vulkanisiertem Kautschuk auflegt, welche sodann unter Druck und Wärmezuführung teilweise in die Maschen des Gewebes eingepreßt werden.

Dieses Verfahren bietet insofern Nachteile, als die Verbindung des Gummiüberschuhes mit dem Ueberzug, sobald dieselbe in der erstgenannten Weise hergestellt wurde, eine unvollkommene ist und im letztgenannten Verfahren die Druckwirkung und erhöhte Temperatur in Verbindung mit der Staubbildung des Kreide- oder anderen Pulvers, welches dazu dient. ein Anhaften der Preßplatten am Ueberzug zu verhindern, insofern einen ungünstigen Einfluß ausüben, als die Oberfläche der Kautschukschicht durch Trocknen zu sehr gehärtet und auf diese Weise in gewissem Maße eine vollständige Verbindung mit dem Streifen des mit aufgewalztem Ueberzug versehenen Gewebes verhindert. Diese oder ähnliche Uebelstände haften den bisher ausgeübten Verfahren zum Zurichten der Ränder des Schuhoberteiles an, welche nicht mit einem Glanzüberzug versehen werden, sondern lediglich zur Verbindung mit der Schuhsohle dienen.

Nach vorliegender Erfindung werden diese Uebelstände in zweckmäßiger Weise beseitigt, so daß die Qualität des hergestellten Schuhwerkes verbessert und die Herstellungskosten wesentlich verbilligt werden. Wie aus (dem Patent beigefügten) Abb. 1—3 ersichtlich, wird

der Rand A_1 des Oberteiles A, an welchem die Sohle oder der Glanzüberzug befestigt wird, mit einem eingewalzten Ueberzug aus nicht vulkanisiertem Kautschuk versehen, so daß zwischen dem Oberteil und der Sohle oder dem Gummiüberschuh eine vollständige Verbindung gewährleistet und gegenüber den bekannten Verfahren eine bedeutende Materialersparnis erzielt wird. Das Einwalzen aus nicht vulkanisiertem Kautschuk bestehenden Ueberzugs auf das Oberzeug erfolgt mittelst besonders ausgeführter und angeordneter Kalanderwalzen, wie dieselben im nachstehenden an Hand der Abbildung 4 (im Patent) näher erläutert werden sollen, mit denen gleichzeitig Vorrichtungen in Verbindung gebracht sind, welche zur Regulierung der Randbreite des Ueberzuges dienen. Der durch Einwalzen an den Rändern des Oberschuhes hergestellte, gleichzeitig das Gewebe imprägnierende Kautschuküberzug bietet außer dem festen Anhaften noch den Vorteil, daß eine von Staubteilen freie Adhäsionsfläche geschaffen wird, an welche die Sohle oder der Gummiüberschuh in irgend einer bekannten Weise befestigt werden kann. Bei mit Gummiüberzug versehenen Zeugschuhen wird der Ueberzug zweckmäßig in Streifenform oder in Stücken beliebiger Gestaltung aufgelegt. Werden jedoch größere Anforderungen an die Festigkeit des Ueberzugs gestellt, so kann derselbe aus einem in geeigneter Form hergestellten Streifen (B) hergestellt werden, der aus einem gewirkten Gewebe von großer Dehnbarkeit besteht, auf dessen Unterseite ein festhaftender Kautschuküberzug durch Einwalzen befestigt, auf deren Oberseite jedoch eine Kautschukschicht (C) von erforderlicher Stärke aufgewalzt ist. Dieser elastische Streifen (B, C) kann sich in bequemer Weise den Umrissen des Schuhwerkes anpassen, und die mit eingewalztem Ueberzug versehene Fläche des aus Kanevas bestehenden Oberteiles (A) sowohl als auch der als Ueberzug dienende, möglichst homogene Streifen (B, C) haften leicht zusammen und können nach dem Vulkanisieren überhaupt schwer voneinander getrennt werden. Der Ueberzug (B, C) kann wie in Abb. 3 (im Patent) veranschaulicht ist, zur Befestigung der Schuhsohle (E) mit einem Saume (D) versehen werden.

Fig. 2.



Fig. 3.



Fig. 1.

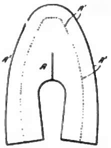
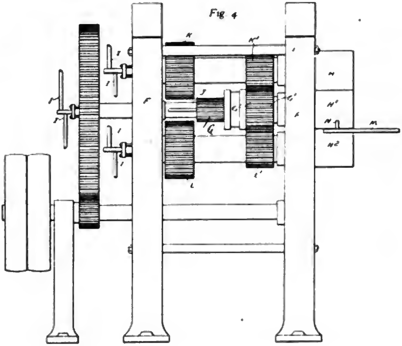


Fig. 4



Zur Befestigung der Sohle an einem nicht mit Gummiüberzug versehenen Oberteil wird die Randbreite des durch Einwalzen hergestellten Kautschuküberzuges geringer erhalten, als er in dem Falle notwendig ist, wenn man den Oberteil mit einem Kautschuküberzug versehen will. Bei der Herstellung von Schuhwerk, dessen Oberteil aus Filz oder anderem weichen Material besteht, welcher dem Einwalzverfahren geringeren Widerstand bietet, wird der Rand (A_1) des Oberteiles (A) mit einem aufgewalzten Kautschuküberzug versehen, welcher mit derselben Umlaufgeschwindigkeit mit der im nachstehenden zu erläuternden Vorrichtung aufgelegt werden kann.

Die bisher in Gebrauch befindlichen Walzen, welche zum Aufwalzen und Einwalzen von Kautschukeinlagen auf Geweben angewendet werden, können nur dazu verwendet werden, einen Kautschuküberzug auf die gesamte Fläche durch die hindurchgeführten Gewebe aufzulegen. Die in Seitenständen untergebrachten Rollen, welche ihren Antrieb vermittelst außerhalb des Gestelles angeordneten Treibwerkes erhalten, sind daher zum Ein- oder Aufwalzen von Auflagen von Kanevas oder Schuhoberteile ungeeignet, bei denen nur ein Randstreifen mit Gummi überzogen werden soll.

Verfahren zur Herstellung eines Gummiüberzuges auf den Stoffteilen von Zeugschuhen u. dergl. D. R.-P. Nr. 139648 v. 17. Juni 1902 für Patrick Millar Matthew in Edinburgh.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung eines ein- oder aufgewalzten Gummiüberzuges auf den Stoffteilen von Zeugschuhen u. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß diejenigen durch die Kalanderwalze geführten Stoffteile, welche mit einem Ueberzug versehen werden sollen, mit Schablonen überdeckt, dagegen die zu überziehenden Teile von der Schablone freigelegt und durch die abgebogenen Schablonenteile gegen den Umfang der mit Kautschuk überzogenen Kalanderwalze gepreßt werden.

2. Zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 eine Schablone, dadurch gekennzeichnet, daß sie derart ausgespart und auf das Gewebe gelegt wird, daß der

von dem abgebogenen Schablonenteil festgehaltene Stoff bedeckt wird, während der freigelegte Teil der Einwirkung einer mit Kautschuk überzogenen Kalanderwalze ausgesetzt wird.

3. Verfahren zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mantelfläche der unteren Kalanderwalze mit erhabenen Mustern versehen ist, oder dieselbe durch Auflegen von Schablonen dazu geeignet gemacht wird, daß die isolierten Teile des Gewebes unter Reibung gegen die mit Gummiauflage versehenen Walze der Maschine gepreßt werden.

Beschreibung im Auszug: Bei Kalandern, wie sie gewöhnlich zur Herstellung des Gummiüberzuges auf Geweben durch Ein- oder Aufwalzen verwendet werden, kann das Ueberziehen oder das Imprägnieren des Gewebes nach dem üblichen Verfahren lediglich auf der ganzen Breite des durch Kalanderwalzen hindurchgeführten Gewebes ausgeführt werden. Aus diesem Grunde hat sich das Ein- und Auswalzen eines Gummiüberzuges bei solchen Geweben, wie sie zur Herstellung von wasserdichten Gegenständen, beispielsweise von Oberteilen mit Gummisohle und teilweise mit Gummiüberzug versehener Schuhwaren und dergl. verwendet werden, nicht als zweckmäßig erwiesen. Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung besteht nun darin, auf Geweben einen Rand oder inmitten des Stoffes streifenartige oder anders gestaltete Kautschukauflagen ein- oder aufzuwalzen, und zwar mittelst der zu Auf- oder Einwalzen dienenden Kalander von bekannter Ausführung. Die vorliegende Erfindung lässt sich insbesondere mit Vorteil verwenden auf das durch die Patentschrift 132993 bekannt gewordene Verfahren zur Herstellung von aus Kanevas oder ähnlichen Stoffen bestehendem und teilweise mit Gummiüberzug versehenem Schuhwerk. Diese wird gemäß vorliegender Erfindung dadurch erzielt, daß lediglich die zu überziehenden Stoffteile gegen den Umfang der mit dem Gummiüberzug versehenen Walze gepreßt, während die übrigen Teile beim Durchgang durch die Maschine entweder durch Aufheben der Druckwirkung oder durch Auflegen von Schablonen oder ähnliche Vorrichtungen außer Berührung gehalten werden. Sollen bei Geweben die streifenartigen oder anders gestalteten Gummiauflagen nicht am Rande, sondern im Stoff selbst aufgelegt werden, so wird das erstrebte Resultat dadurch erzielt, daß man auf die untere Seite des Gewebes dünne Metall- bezw. Kartonplatten oder Schablonen auflegt, welche den Umrissen der aufzulegenden oder mit Kautschuk zu imprägnierenden Streifen oder Flecken entsprechend gestaltet sind, so daß beim Durchgang des Gewebes durch die Walzen diejenigen, oberhalb der Platten oder Schablonen liegenden Stoffteile unter kräftigem Druck gegen den Umfang der den Kautschuküberzug auftragenden Walze gepreßt werden.

Gemäß der Erfindung kann ferner auf voneinander getrennte Stoffteile oder Streifen ein Kautschuküberzug dadurch aufgetragen werden, daß eine Schablone zwischen das Gewebe und die den Kautschuküberzug tragende Walze gelegt wird. Dieses Verfahren erweist sich dann als zweckmäßig, wenn ein Kautschuküberzug von größerer Stärke auf Stoffteile aufgetragen ist, welche vorher mit einem durch Aufwalzen hergestellten Ueberzug versehen sind, wie dies beispielsweise beim Auflegen eines Glanzgummistreifens auf das Oberteil von aus Kanevas hergestellten, mit Gummisohlen versehenen Schuhwaren geschieht. Wie gering auch die Stärke der Schablone sein mag, so wird es im allgemeinen nicht möglich sein, voneinander getrennt liegende Stoffe mit einem durch Einwalzen hergestellten, gleichzeitig das Gewebe imprägnierenden Ueberzug versehen zu können, zu welchem Zwecke eine starke Druckwirkung seitens der mit Gummiüberzug versehenen Walze auf den zu imprägnierenden Stoffteil erforderlich ist. Die Möglichkeit erscheint aus dem Grunde ausgeschlossen, als der Druck eigentlich nicht auf den betreffenden Stoffteil ausgeübt werden kann, wenn sich gleichzeitig eine aus Gewebe und Schablone bestehende Materialschicht, welche mithin eine größere Stärke besitzt, zwischen den Walzen an anderen Stellen derselben befindet. Um diese Schwierigkeiten zu beseitigen, wird die Schablone in der Weise gestaltet, daß jeder gestanzte, einen Teil des Gewebes an der oberen Seite freiliegende Plattenteil zu liegen kommt, so daß die aus Gewebe und Platte bestehende und durch die Walzen zu führende Schicht durchweg eine gleichmäßige Stärke besitzt und infolgedessen der gesamte Walzendruck auf die freigelegten Stoffflächen ausgeübt wird und diese der mit Kautschuküberzng versehenen Walze gegenüber liegenden Flächen mit Kautschuk imprägniert und eigentlich überzogen werden, während die bedeckten Teile des Gewebes hiervon unbeeinflußt bleiben. Der Patentschrift sind sieben Abbildungen beigefügt.

Verfahren zur Herstellung von Gummischuhen mit Futter und Innensohle mit Gewebe. D. R.-P. Nr. 195,254 vom 19. März 1907 für Marvel Rubber Compagny, eingetragene Genossenschaft in Bristol (V. St. A.).

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Gummischuhen mit Innensohle und Futterstoff aus Gewebe. Die Herstellung solcher Schuhe geschah bisher in der Regel in der Weise, daß die verschiedenen Stofflagen auf einen massiven Leisten geschlagen und dann mit diesem zusammen in die Vulkanisierform gebracht werden. Beim Einlegen in die Vulkanisierform verschiebt sich aber der Futterstoff leicht, was zu störenden Faltenbildungen führt, ferner dringt bei dem nachherigen Vulkanisieren des ganzen Schuhes der Kautschuk bisweilen durch den Futterstoff nach innen hindurch, wohin er nicht kommen soll. Um diese Mängel zu vermeiden, wird nach vorliegender Erfindung eine Schicht auf die Außenfläche der Innensohle und des Futterstoffes für sich allein ganz oder teilweise vulkanisiert, ehe der Futterstoff auf den Leisten geschlagen und die äußere Kautschukschicht aufgelegt wird.

Die Ausführung der Erfindung erfolgt in nachstehender Weise: Der Futterstoff und die Innensohle werden auf der später nach außen zu liegenden Seite mit vulkanisiertem Kautschuk belegt, und die aufgetragene Schicht wird auf dem Gewebe anvulkanisiert. Nunmehr wird die Innensohle und der Futterstoff so auf den Leisten geschlagen, daß die Gewebeseite innen und die vulkanisierte Kautschukseite außen liegt. Hierauf folgt das Aufschlagen der äußern unvulkanisierten Kautschuklagen, wie Füllsohle, Laufsohle, Oberzeug usw. in bekannter Weise, wonach der Schuh in die Vulkanisierform gebracht wird. Man kann im Sinne der Erfindung auch so vorgehen, daß man zunächst die Innensohle und den Futterstoff mit einer äußeren Kautschukschicht belegt und vulkanisiert, darauf auf die vulkanisierte Schicht die das Oberzeug bildende Lage von unvulkanisiertem Kautschuk aufwalzt und nun diese Schichten zusammen auf die Leisten aufschlägt. Bei dem in üblicher Weise vorgenommenen Vulkanisieren des ganzen Schuhes verhindert die Zwischenlage aus vulkanisiertem Kautschuk, daß dieser durch das Futter hindurch nach innen dringt.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Gummischuhen mit Futter und Innensohle aus Gewebe, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewebe zunächst auf der Außenseite mit Kautschuk belegt, dieser auf dem Gewebe für sich allein vulkanisiert wird, dann erst die Außengummilagen aufgebracht werden und schließlich der Schuh im ganzen vulkanisiert wird.

Verfahren zur Bereitung gewalzter Gummibänder für das Ausschneiden. D. R.-P. Nr. 97068 v. 30. Dezember 1896 für William Mackintosh in Wien.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Vorbereitung gewalzter Gummibänder für das Ausschneiden, dadurch gekennzeichnet, daß die Bänder nach dem Verlassen des Gummiwalzwerkes vor dem Eintritt in die Schneidemaschine einer Abkühlung bis auf nahezu 0° unterworfen werden, damit die richtige Gestalt der geschnittenen Teile erhalten bleibt.

2. Zur Ausführung des durch Patentanspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens einer Kühlvorrichtung, bestehend aus einem Trog, durch welchen das Gummiband auf seinem Transporttuch hindurchgeführt wird, und in welchen ein eine Kältemischung enthaltender Trog mit oder ohne Zwischenschaltung eines Troges taucht, um den Inhalt des ersteren Troges (Wasser oder Luft) zu kühlen.

Beschreibung im Auszug: Nach vorliegender Erfindung wird ein von einem Gummiwalzwerk gewöhnlicher Art geliefertes endloses Gummiband einer beträchtlichen Abkühlung unterworfen, die hierbei auftretende Zusammenziehung des Gummis hat zur Folge, daß die auf der Schneidmaschine ausgeschnittenen Stücke sich bei der nachfolgenden Verarbeitung nicht mehr zusammenziehen können und somit das bei der bisherigen Fabrikation von Gummischuhen so lästige Schwinden des Gummis bei der späteren Verarbeitung vermieden wird. Das Gummiband geht alsdann samt dem Transporttuch durch eine Schneidmaschine, welche aus dem Gummiband Stücke von geeigneter Größe und Gestalt ausschneidet. Die Patentschrift ist durch eine Abbildung erläutert.

Verfahren zum Formen, Vulkanisieren und Vollenden von Gummischuhen. D. R.-P. 171426 vom 9. Juli 1903 Henry James Doughty in Providence (V. St. A.).

Patentanspruch: Verfahren zum Formen, Vulkanisieren und Vollenden von Gummischuhen, dadurch gekennzeichnet, daß der Schuh auf einem Leisten geformt wird, der mit einem dehnbaren Ueberzug versehen ist, und sodann mit dem Leisten in eine erhitzte Form gebracht und der Wirkung eines zwischen dem dehnbaren Ueberzug und dem Leisten hinzugelassenen Druckes mittels Luft, Gas oder Dampf ausgesetzt wird, so daß der Schuh während des Vulkanisierens von dem sich ausdehnenden Leistenüberzug gegen die innere Formwandung gepreßt wird.

Beschreibung im Auszug: Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Formen, Vulkanisieren und Vollenden von aus Gummi oder einem anderen vulkanisierbaren Material hergestellten Schuhen. Nach dem bisher angewandten Verfahren wird der Schuh aus mehreren vulkanisierbaren Gummistreifen oder dergleichen auf einem unnachgiebigen Leisten hergestellt, wobei die Zurichtung seiner Kanten und Ränder eine kostspielige Handarbeit erfordert, um die erforderlichen Erhöhungen und Vertiefungen auf dem Schuh hervorzubringen. Außer der Kostspieligkeit fällt für die Handarbeit auch noch deren längere Dauer nachteilig in das Gewicht, welche die Zurichtung und Vollendung eines Schuhes von schöner Form erfordert. Auch ist ein Verfahren bekannt, bei welchem der Schuh in einer mehrteiligen, mit Dampf geheizten Form vulkanisiert wird unter Benutzung eines durchlöcherten Leistens, der mit Druckluft beschickt wird.

Der Zweck der vorliegenden Erfindung, die Kosten des Zurichtens, Vulkanisierens wesentlich herabzumindern, wird durch Verwendung eines starren, mit einem dehnbaren Material überzogenen Leistens, der die Form und Größe des herzustellenden Schuhes bestimmt, sowie eine Form erreicht, welche an ihrer inneren Fläche alle Erhöhungen und Vertiefungen besitzt, welche der Schuh erhalten soll. Wenn daher der Schuh in die Form eingebracht ist und der dehnbare Ueberzug des Leistens durch eingeführte Druckluft sich erweitert, wird der Schuh gegen die ausgearbeitete innere Fläche der Form gepreßt und während seiner Vulkanisierung vollendet. Der vorbereitete Schuh füllt die Vertiefungen der Form unter dem Einfluß des Luftdruckes aus, die Erhöhungen und Vertiefungen des Schuhes werden somit ohne Handarbeit hergestellt, sie werden in inniger Berührung mit der erhitzten Form gehalten, wodurch alle diese Teile eine gleichmäßige glatte Oberfläche gewinnen, weil der auf die innere Fläche des Schuhes ausgeübte Druck und die Wärme der Form das Fließen des Gummis gegen die Form erleichtert und somit einen ziemlichen und vollkommenen, geglätteten Schuh entstehen läßt.

Der aus einem vulkanisierbaren Material bestehende Schuh wird auf einem starren Leisten nach einem der bekannten Verfahren erzeugt. Der unnachgiebige Leisten weist eine Bohrung auf, mit welcher der Lufteinsatzstutzen verbunden ist. Der Leisten ist mit einer dehnbaren Hülle aus teilweise vulkanisiertem Gummi oder einem anderen geeigneten Material umgeben. Die Hülle umschließt die Enden sowie den Boden des Leistens und ist am oberen Teile desselben und an dem Stutzen befestigt. Der Schuh, welcher auf dem Leisten vorgeformt ist und letzteren fest umschließt, kann mit einer äußeren und inneren Sohle, einem Bindestreifen, der Fersenkappe und mit passenden Verzierungen und Mustern hergestellt sein. Der so vorbereitete Schuh wird nun in die ausziehbare Form gebracht, welche einen Boden besitzt, unter welchem ein Dampfhammer mit einem Dampfeinlaß- und -auslaßstutzen vorgesehen ist. Auch die oberen Formteile weisen Ein- und Auslässe für den Dampf auf.

Wenn der vorgeformte Schuh mit seinem Leisten in die Form eingebracht ist, werden deren Teile durch eine geeignete Vorrichtung gegeneinander bewegt. Der Lufteinsatzstutzen wird mit einer Druckluftleitung verbunden, aus welcher gepresste Luft in den Leisten tritt und den Ueberzug ausdehnt, so daß alle Teile des Schuhes in Berührung mit der inneren Formwandung und dem Sohlenformteile kommen. Die Wärme der Formteile wirkt allseitig auf das vulkanisierbare Material des Schuhes und erleichtert das Eindringen der vorspringenden Teile des Schuhes in die Höhlungen der Form. Der Druck der gepreßten Luft, des Dampfes oder Gases, das für die Dehnung des Schuhes benutzt wird, treibt das Material in alle Höhlungen und an alle Flächen der Form. Die von außen wirkende Hitze zieht im Vulkanisierverfahren eine bessere Qualität des vulkanisierbaren Materials gegen die Oberfläche des Schuhes. Nach beendigter Vulkanisierung ist der Schuh fehlerfrei und genau geformt. Nach dem vorliegenden Verfahren kann der Schuh oder Stiefel in drei bis fünf Minuten vulkanisiert, geglättet und verziert werden. Die lange Dauer der älteren Verfahren, die Handhabung und der Transport der Leisten zum Vulkanisierofen, sowie die kostspielige, Geschicklichkeit beanspruchende Arbeit, welche das Glätten der vorstehenden Teile des Schuhes erforderte, sind daher beim Erfindungsgegenstande gänzlich vermieden. Die Patentschrift ist durch drei Abbildungen erläutert.

Formleisten zur Herstellung von Gummischuhen oder Stiefeln. D. R.-P. Nr. 171427 vom 9. Juli 1903 für Henry James Doughty in Providence.

Patentanspruch: Formleisten zur Herstellung von Gummischuhen oder Stiefeln, der in einer mehrteiligen, auseinanderziehbaren und heizbaren Form verwendet und mit Mitteln zum Einlassen von Druckluft oder Gas versehen ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Leisten mit einem dehnbaren Ueberzuge umgeben ist, um den über letzterem zugerichteten Schuh durch Aufblähung des Ueberzuges gegen die erhitzten Formwände zu pressen.

Beschreibung im Auszug: Es sind bereits dehn-

bare Schuhleisten bekannt, die mittels in das Innere eingeführter Preßluft aufgebläht werden können. Ein solcher Leisten läßt sich nur für starke Gummischuhe verwenden, deren Material genügend Festigkeit besitzt, um die gewünschte Lage des Schuhes ohne Anwendung eines starren Leistens in der Form einzuhalten. Auch sind starre Schuhleisten nicht neu, welche mit Mitteln zum Einlassen von Druckluft versehen sind, die den auf dem Leisten vorgeformten Schuh gegen die innere Wandung einer Schuhform preßt. Wenn solcher Leisten zur Herstellung von Gummischuhen benutzt wird, wirkt die Preßluft unmittelbar auf den mehrteiligen in sich noch nicht fest zu einem Ganzen verbundenen Schuh, wobei ein Lösen der Verbindungsstellen des Schuhes oft nicht zu vermeiden ist. Ein solcher Leisten läßt sich auch nicht vorteilhaft verwenden für Schuhe mit einer leichten, dünnen Gummidecke, weil dieses Material nicht genügende Festigkeit besitzt, um die richtige Form des Schuhes zu sichern.

Die vorliegende Erfindung sucht nun unter Benutzung des für verwandte Zwecke bestimmten dehnbaren Leisten einen Formleisten zu schaffen, der mit großem Vorteil für die Herstellung von sehr leichten, dünnwandigen Gummischuhen verwendbar ist. Zu diesem Zwecke ist ein starrer, mit Mittel zum Einlassen von Druckluft versehener Leisten mit einem dehnbaren Ueberzug versehen, auf welchen der Schuh in seinen einzelnen Teilen vorgeformt und dann, in die Vulkanisierkammer gebracht, durch eingelassene Preßluft mit dem Ueberzug gegen die Innenwandung der Form gepreßt wird. Der dehnbare Ueberzug stützt hierbei den Schuh an allen Teilen gleichmäßig, so daß ein Zerreißen derselben nicht stattfinden kann und er die gewünschte Form unverändert beibehält. Der unnachgiebige Leisten ist mit einer mittleren Bohrung und einem mit letzterer verbundenen Lufteinsatzstutzen versehen. Der Leisten ist von einer dehnbaren Hülle aus nicht vollkommen vulkanisiertem Gummi oder einem anderen geeigneten Material umgeben. Die Hülle umschließt die Enden sowie den Boden des Leistens und ist am oberen Teile desselben und an dem Stutzen befestigt. Der Schuh, der auf dem Leisten vorgeformt ist und diesen fest umschließt, kann mit einer äußeren und inneren Sohle, einem Bindestreifen, der Fersenkappe und mit passenden Verzierungen hergestellt sein. Der so vorbereitete Schuh wird nun in die bekannte ausziehbare Form gebracht, welche einen Boden besitzt, unter welchem eine Dampfkammer mit einem Dampfeinlaß und -auslaßstutzen vorgesehen ist. Auch die äußeren Formteile weisen Ein- und Auslässe für den Dampf auf, wenn dann der vorgeformte Schuh mit seinem Leisten in die Form eingebracht ist, werden deren Teile durch eine geeignete Vorrichtung gegeneinander bewegt. Der Lufteinsatzstutzen wird mit einer Druckluftleitung verbunden, aus welcher gepresste Luft in die Leisten tritt und den Ueberzug ausgehnt, so daß alle Teile des Schuhes in Verbindung mit der inneren Formwandung und dem Sohlenformteile sich befinden. Die Wärme dieser Formteile wirkt allseitig auf das vulkanisierbare Material des Schuhes und erleichtert das Eindringen der vorspringenden Teile des Schuhes in die Höhlungen der Form. Der Druck der gepreßten Luft, des Dampfes oder Gases, das jeweils für die Dehnung des Schuhes gewählt wird, treibt das Material in alle Höhlungen und an alle Flächen der Form. Auf der Oberfläche des Schuhes sind alle erforderlichen Verzierungen und erhabenen Felder vorhanden, wobei die Flächen ein vollendetes glattes Aussehen zeigen. Der dehnbare Ueberzug verhindert insbesondere ein Reißen der vorgeformten Schuhteile an ihren Verhinderungsstellen, welche durch den Ueberzug während der Vulkanisierung wirksam abgestützt werden. Dies ist von besonderer Wichtigkeit, wenn es sich um die Herstellung sehr leichter und dünnwandiger Gummischuhe handelt. Die Patentschrift ist mit drei Abbildungen versehen.

Vorrichtung zur Herstellung von Gummischuhen. D. R.-P. Nr. 135903 vom 5. März 1902 für Henry James Doughty in Providence.

Patentansprüche: 1. Vorrichtung zur Herstellung von Gummischuhen, dadurch gekennzeichnet, daß die Form aus vier Teilen besteht, von denen die beiden seitlichen und die untere Formbacke durch Dampf u. dgl. geheizt und durch ein Hebelwerk gegeneinander bewegt werden können, während der obere senkrecht verschiebbare Teil einen durchlöcherten Leisten, der mit Druckluft beschickt wird, trägt.

2. Ausführungsform der Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das obere Stück einen durchlöcherten Leisten trägt, der an seinem oberen Teile mit einer rings um den Leisten verlaufenden, nicht durchlöcherten Rippe zur Aufnahme des oberen Schuhrandes versehen ist, zu dem Zwecke, beim Schließen der seitlichen Formbacken diesem Rande eine größere Härte und Festigkeit zu geben als dem übrigen unter der Einwirkung der Druckluft stehenden Oberteil.

3. Ausführungsform der Vorrichtung nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch den Leistenträger 1, die Druckluftzuführung, das Ventil und die Formflächen, die den Flächen der Formbacken entsprechen.

4. Ausführungsform der Vorrichtung von Anspruch 1 bis 3 gekennzeichnet durch den Leistenträger, das Sohlenformstück, die kammerförmigen seitlichen Formbacken mit ihren Rippen und das kammerartige Sohlenformstück mit schrägen Rippen, durch welche Anordnung beim Schließen der Formbacken das Sohlenformstück angehoben und bei dem Oeffnen der Backen gesenkt wird.

Beschreibung im Auszug: Vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Formen und Vulkanisieren von Gummischuhen und bezweckt, die Herstellung derselben zu vereinfachen und trotzdem ein besseres Erzeugnis mit geringeren Kosten zu erzielen. Die Vorrichtung ist in erster Linie für die Herstellung von Gummischuhen bestimmt, dieselbe kann aber auch mit geringen Abänderungen der Formstücke zur Herstellung von Gummistiefeln dienen. Die Vorrichtung besteht im wesentlichen aus einer vierteiligen Form, welche in geschlossenem Zustande der Gestalt und dem Bau des herzustellenden Gummischuhes entspricht. Durch eine Winkelhebelverbindung werden drei Teile der Form betätigt, während der vierte Teil verstellbar ist. Drei Teile der Form bestehen aus mit Dampf beschickten Kammern, während der vierte Teil mit einem Rohr verbunden ist, durch welches Luft, Dampf, Gas oder eine Flüssigkeit zugeführt wird und den zu formenden und zu vulkanisierenden Schuh aufnimmt.

Der Patentschrift sind elf Abbildungen angefügt.

Maschine zur Herstellung von Gummischuhen. D. R.-P. Nr. 196029 vom 3. Mai 1907 für John William Victor Mason in Manchester (Gr. Brit.).

Patentansprüche: 1. Maschine zur Herstellung von Gummischuhen, bei der die drei Formteile selbsttätig gegeneinander zu und voneinander ab bewegt und in ihrer geschlossenen Stellung festgehalten werden, gekennzeichnet durch eine mit einem hydraulischen Zylinder verbundene Brücke, welche bei dem Schließen der Form den Sohlenteil anhebt und die Seitenteile, die mit Anschlägen in schrägen Nuten der Brücke geführt sind, zusammendrückt, so daß die geschlossene Form weiter anhebt, bis sie gegen Querbalken und obere Anschläge des Gestelles trifft und gegen diese preßt

2. Maschine nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen auf das Innere des in der Form befindlichen Schuhes wirkenden Kolben, der bei dem Anheben der

geschlossenen Form gegen einen ausschwingbaren Anschlag des Gestelles antrifft und hierdurch nach unten gedrückt wird.

Beschreibung im Auszug: Die Erfindung bezieht sich auf die bekannte Maschine zur Herstellung von Gummischuhen, bei der die drei Formteile selbsttätig gegeneinander zu und von einander ab bewegt und in ihrer geschlossenen Stellung festgehalten werden, besteht darin, daß eine mit einem hydraulischen Zylinder verbundene Brücke bei dem Schließen der Form den Sohlenteil anhebt und die Seitenteile der Form, die mit Bolzen in Nuten der Brücke geführt sind, zusammendrückt, worauf die geschlossene Form weiter angehoben wird, bis sie gegen Querbalken und obere Anschläge des Gestelles trifft und gegen diese gepreßt bleibt. Es wird hierdurch ein sicheres Zusammenhalten der Formteile erreicht.

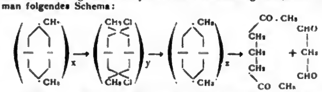
Die Wirkungsweise der Maschine ist folgende: Wenn der Schuh in die Form eingesetzt ist, so wird ein Druckmittel in den Zylinder eingelassen, worauf sich die Brücke mit ihren Endplatten hebt. Die schrägen Nuten, in denen die Vorsprünge der Seitenteile spielen, führen nun die Seitenteile zusammen. Wenn diese geschlossen sind, gerät die Brücke mit dem Sohlenteil in Berührung, hebt ihn von den Schraubenköpfen ab und führt ihn in seine geschlossene Stellung. Inzwischen ergreifen aber schon die Vorsprünge der Brücke die unteren Kanten der Seitenteile und halten sie fest. Die fernere Auswärtsbewegung des Zylinders bringt nun die ganze geschlossene Form nach oben und drückt sie gegen die Querbalken und gegen Anschläge. Dadurch werden die Formteile fest miteinander verbunden gehalten ohne Rücksicht auf den in der Form auftretenden Druck. In dieser Stellung können dann die Teile bleiben, so daß nun die Vulkanisation in üblicher Weise vor sich gehen kann. Nachdem dem Schuh die richtige Form erteilt und er vulkanisiert ist, wird das Druckmittel aus dem Zylinder herausgelassen, worauf die Brücke nach unten geht. Dabei werden die Seitenteile der Form von den Querbalken entfernt und legen sich mit ihren bei der Aufwärtsbewegung von ihren Führungen abgehobenen Vorsprüngen wieder auf diese auf. Das fernere Senken der Brücke veranlaßt dann, daß die Formteile auseinandergehen, so daß der Schuh aus der Form herausgenommen wird und die Bildung eines neuen vorgenommen werden kann.

Es könnten noch in bekannter Weise Einrichtungen vorgesehen sein, die die Dampfzuleitung selbsttätig öffnen und absperren, wenn die Form geschlossen bezw. geöffnet wird. Ferner kann in bekannter Weise zwischen Schuh und Leisten eine ausdehnbare Form eingefügt sein, so daß durch Ausdehnung derselben die Berührung des Schuhes mit der Form noch inniger wird. Um die in dem Leisten befindliche Füllung auszudehnen, wird mit der Form ein Kolben verbunden, der bei dem Schließen der Form unter einen Anschlag kommt, der in beliebiger Weise am Gestell gelagert ist, bei dem Hochziehen der Form die Aufwärtsbewegung des Kolbens begrenzt und diesen niederhält, so daß innerhalb der Leistenform der Druck gesteigert wird. Der Anschlag ist so an dem Gestell angelenkt, daß er zurückgeschwungen werden kann, um der Herausnahme des Schuhes und Einsetzen eines neuen nicht im Wege zu sein.

Zwischen den Dampfkammern und den Wagen und der Brücke wird wie üblich Isoliermaterial, wie Asbest, eingeschaltet, um ein Ableiten der Wärme zu verhindern. Der Patentschrift sind zwei Abbildungen beigefügt.

Referate.

C Harries. „Ueber Diazetyl-propan (1.5-Heptandion) aus Kautschuk." (Berichte d. Deutsch. Chem. Ges., 47. Jahrg., Nr. 4. 1914). Beim Nachweis des Acht-Kohlenstoffringes in den normalen Kautschukarten beschrieb C. Harries ein kristallisierendes Diketon, welches er nach seinen Eigenschaften und der Zusammensetzung seines Disemikarbazons als 1.5-Zyklooktadion ansprach. Bei Wiederholung der Versuche zeigt es sich, daß das Diketon nicht die erwähnte Zusammensetzung, sondern die Formel $C_7H_{12}O_2$ hat und keine zyklische, sondern eine offene Verbindung ist. Die erhaltene Verbindung ist das einzige noch fehlende Diketon der niederen Fettreihe $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, das Diazetyl-propan. Die Bildung des Diazetyl-propans aus dem über das Dihydrochlorid vermittels Pyridins regenerierten Kautschuk ist leicht zu erklären. Legt man die bisher gebrauchte Zyklooktadien-Formel zugrunde, so erhält man folgendes Schema:



Hierbei müßte als Nebenprodukt Malondialdehyd, Malonhalbaldehydsäure, bezw. Malonsäure entstehen, wovon keine nachgewiesen werden konnte. Malonhalbaldehydsäure müßte bei der Temperatur, welche zum Zersetzen des Diozonids mit Wasser angewendet wird, leicht in Kohlendioxyd und Azelaidehyd zerfallen, was auch beobachtet wurde.

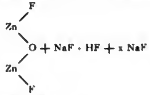
Für die Konstitutionsbestimmung des Kautschuks bedeutet der Nachweis, daß sich bei seiner Umlagerung über das Hydrochlorid eine doppelte Bindung um ein Kohlenstoffatom vorschiebt, und daß der Kautschuk trotz seines hohen Moleküls und seiner kolloiden Natur dieselben chemischen Reaktionen anzeigt, wie die einfachen Terpenkörper. R. D.

Malenkovic, Die Zukunft der Holzkonservierung mit wasserlöslichen Stoffen. (Ztschr. ang. Ch. 1914, S. 132). Autor ist Erfinder der besten in Betracht kommenden Fluor- und Dinitrophenol-Verfahren, nämlich:

a) Saures Fluorzinkverfahren (veraltet und überholt):

$$Zn\,F_2 \cdot 2\,HF + x HF.$$

b) Chlorzink-Fluornatrium-Verfahren:



c) Basilit (Bellit) P 11,11:

$88{,}89\,\%$ NaF + $11{,}11\,\%$ Dinitrophenolanilin.

Autor betont, daß Erfolg nur bei richtigem Gebrauch und richtiger (hoher) Zufuhr zu erwarten ist; aber selbst dann ist der Ersatz unter Umständen ein begrenzter, so daß neben den Fluoriden und Dinitrophenolen neue Stoffe nötig erscheinen; mit Vorstudien ist Autor beschäftigt.

Das Gebrauchsproblem ist von Bedeutung. Fluoride und Dinitrophenole zeigen die Eigenschaft der sog. Ueberaufnahme; es entspricht h Hektoliter zugeführter p%iger Lauge keineswegs einer Zufuhr an Antiseptikum von p . h kg, sondern mehr; eine Folge der Ueberaufnahme ist die Konzentrationsverminderung der Lauge (Abfall). Das Imprägnieren mit obigen Stoffen ist also grundverschieden von Imprägnierung mit Teeröl oder Chlorzink. Man muß erst die Eichresultate oder Apparatkonstanten berechnen. Um Mißerfolge auszuschließen, ist es unbedingt nötig, mit Fluoriden und Dinitrophenolen richtig zu arbeiten.

Das Zufuhrproblem. E. F. Petritsch hat für die Theorie der Holzkonservierung den Begriff „antiseptische Kraft" eingeführt. Nowotny hat nachgewiesen, daß zwischen der antiseptischen Kraft und der mittleren Lebensdauer enge Beziehungen bestehen; Malenkovic hat diese Beziehungen in eine mathematische Formel gebracht. — Für den Fall als nur Pilze als zerstörende Ursachen in Betracht kommen, das Holz isoliert ist (also nicht im Kontakte mit anderm Holze steht) und keine Verluste an Antiseptikum stattfinden, müßte das Holz dauernd gesund, insbesondere pilzfrei bleiben, wenn die antiseptische Kraft $a = 10$ beträgt. Es wird aber in Zukunft nötig sein, bei wasserlöslichen Stoffen für a bis 15 oder 16 hinaufzugehen, da sonst einzelne Probleme unlösbar sind. Dieses Hinaufgehen auf 16 ist aber bei Fluoriden und Dinitrophenolen teils aus ökonomischen Gründen teils mit Rücksicht auf die Löslichkeits-

verhältnisse nur ausnahmsweise möglich; es sind daher neue, billigere und bessere lösliche Stoffe nötig.

Das Gesetz der Streuung. Möge auch bei allen Chargen (Zügen) die gewünschte Zufuhr z erreicht worden sein und diese mit a = 10 fixiert sein, so werden die einzelnen Stücke doch Schwankungen zwischen a = 4 und a = 16 zeigen; dies ist die Streuung. Es werden sich sonach immer unterimprägnierte Stoffe vorfinden. Man muß daher von vornherein mit a höher gehen, etwa auf 15.

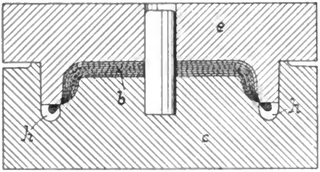
Das Löslichkeitsproblem. Es lösen sich in Wasser
Fluornatrium: kalt 3,8 %, evtl. 4 %
Dinitrophenol: bei 0° ca. 0,01 %
17° ca. 0,5 %
100° ca. 5,0 %
Dinitrophenolnatrium: über 5 %
Dinitrophenolanilin kalt ca. 0,8 %, heiß (unzulässig): weit mehr
Basilit (Bellit) P 11,11 kalt ca. 4 %, heiß (unzulässig): ca. 4,5 %.

Zur Erzielung der antiseptischen Kraft a = 10, muß man dem Holz folgende Mengen zuführen (pro 1 cbm Holz): 7,5 kg NaF bzw. 0,6 kg Dinitrophenolnatrium, bzw. 0,75 kg Dinitrophenolanilin, bzw. 3,3 kg Basilit (Bellit). -e.

Patent-Bericht.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

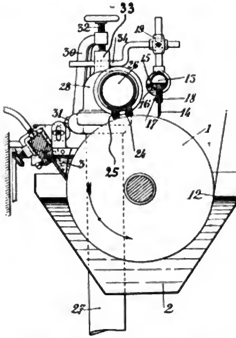
Französisches Patent Nr. 457452. Arthur Ronald Trist in England. Verfahren zur Herstellung von Dichtungsmanschetten aus Textilstoffen und Kautschuk oder ähnlichem Material. Die Manschette wird aus mehreren Lagen b aus Gewebe gebildet, die durch Kautschuklösung oder einen



ähnlichen Stoff miteinander verbunden sind. Die Formgebung erfolgt in unvulkanisiertem Zustande in einer Form aus zwei Platten e und c. Die Formränder sind scharfkantig ausgebildet, so daß das überschüssige Material abgeschnitten wird, es gelangt dabei in eine den Formraum umgebende Aussparung h. Nach der Formgebung findet die Vulkanisation statt. H.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

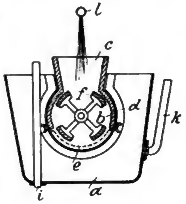
D. R.-Patent Nr. 271020 vom 19. II. 1911. Compagnie Française des Applications de la Cellulose in Paris. Vorrichtung zur Herstellung von künstlichen Geweben. Eine gravierte Walze 1, auf welche die zur Herstellung des Gewebes dienende Flüssigkeit, z. B. Zelluloidlösung, aufgebracht wird, ist in Richtung des eingezeichneten Pfeiles drehbar in einem Trog 2 gelagert, der mit der die Erhärtung herbeiführenden Flüssigkeit gefüllt ist. Das Material befindet sich in einem Behälter 3, der so ausgebildet ist, daß das Material in einer dünnen Schicht gleichmäßig verteilt auf die Walze fließt und die Vertiefungen der Gravierung ausfüllt. Das fertige Gewebe wird auf der dem Troge gegenüberliegenden Seite der Walze bei 12 in bekannter Weise abgezogen. Die Waschvorrichtung auf der Oberseite der Walze besteht aus einem zur Walze parallel liegenden Rohr 13, das mit einer Reihe Löcher 15 versehen ist, die in eine das Rohr 13 umgebende Hülle 16 mit Spalt 17 an ihrer unteren Seite münden. Ein Ansatz 18 des Rohres 13 trägt einen Gummischieber 14, der sich auf die Walze 1 auflegt. Neben der Waschvorrichtung liegt die pneumatische Trockenvorrichtung. Sie besteht aus dem parallel zur Walze liegenden Rohr 26, das mit zwei Saugöffnungen in Gestalt einander paralleler, sehr enger Längsschlitze 24 und 25 versehen ist, die sich über die ganze Länge des Rohres 26 erstrecken und sich nahe am Zylinder 1 befinden, ohne ihn jedoch zu berühren. Sowohl bei der Waschvorrichtung wie bei der Ansaugevorrichtung kann die wirksame Länge entsprechend der Breite der Gravierung auf der Walze in geeigneter Weise geregelt werden. Das Rohr 13 wird in seinem äußeren Ende von einer in lotrechter und wagerechter Richtung verschiebbaren Aufhängevorrichtung 19 gehalten, wodurch eine genaue Einstellung ermöglicht wird. Die Saugvorrichtung ist mit zwei Verbindungsstücken 28 auf die seitlichen senkrechten Rohre 27 für die Luftzuführung aufgesetzt. Die Verbindungsstücke 28 und die Rohre 27 werden durch Bügel 30 zusammengehalten, die bei 31 an den Rohren 27 drehbar befestigt sind und mit Druckschrauben 32 versehen sind, die sich auf Augen 33 oben an den Verbindungsstücken 28 stützen. Diese Augen 33 halten mittels Tragstangen 34 auch die Aufhängung 19 der Waschvorrichtung. Einfach durch Losnehmen der Schraube 32 läßt sich daher sowohl die Waschvorrichtung als auch die pneumatische Trockenvorrichtung rasch losnehmen und umgekehrt wieder



anbringen. Hierbei bleibt die wirksame Einstellung beider Vorrichtungen ganz ungestört und unbeeinflußt. Nach Wegnahme beider liegt die Walze nach oben hin vollständig frei und kann ohne weiteres zur Besichtigung oder Auswechslung herausgenommen werden, wie dies verhältnismäßig oft erforderlich ist. H.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

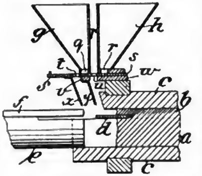
D. R.-Patent Nr. 268027 vom 9. III. 1911. Fritz Kempter in Stuttgart. Verfahren und Maschine zur Gewinnung von Gummi aus gummihaltigen Rinden und anderen Pflanzenteilen. Das Verfahren besteht darin, daß die Pflanzenteile in größeren, eventuell durch Quetschung usw. vorbereiteten Stücken einer wohl die Rinde usw., nicht aber die eingeschlossenen Gummiteilchen fein pulverisierenden Reibvorrichtung zugeführt werden, deren Sieborgane und Reibwerkzeuge in einem in ein Wasserbad eintauchenden Behälter angeordnet sind. Bei der zur Durchführung des Verfahrens benutzten Maschine ist in einem geräumigen Wasserbehälter a der Länge nach ein Hohlzylinder c eingebaut, dessen sich an den Einfülltrichter c anschließende obere Wandungen d voll, im Unterteil hingegen durchbrochen und mit auswechselbarer Siebbespannung e versehen sind; gegebenenfalls können auch in den Seitenteilen d Siebe angeordnet sein. Der Hohlzylinder b dient zur Aufnahme einer Reibwalze f, deren Mantel entweder mit Ausschnitten versehen oder voll ausgeführt wird. Der Walzenmantel ist in bekannter Weise ebenso wie die Innenwand des Zylinders b aufgerauht. Die Walze f wird durch eine Kurbel von Hand oder durch motorischen Antrieb gedreht.



Der Wasserbehälter a ist ferner mit einer Ablaß- und Reinigungsöffnung i mit Verschluß, einem seitlichen Schwenkrohr k zur leichten Regelung des Wasserstandes im Behälter während der Arbeit und einem Wasserzuleitungs- und Verteilungsrohr l ausgerüstet. Die zu verarbeitenden Pflanzenteile, z. B. Rinden, werden zuerst vom Holze losgelöst, was in frischem Zustande unschwer zu bewerkstelligen ist. Hierauf kann, wenn erwünscht, eine Vorbereitung der Pflanzenteile stattfinden, indem die mitunter sehr feste Struktur der betreffen-

den Teile gelockert, der Zusammenhang der Gummifäden dabei aber möglichst wenig zerstört wird. Rinden z. B. können trocken oder naß durch Handwerkzeuge der Eingeborenen vorgeklopft oder durch eine Quetschwalze flachgepreßt werden. Je nach Umständen kann ein derartiger Quetschprozeß auch nachträglich erst eingeschaltet oder wiederhot werden, nachdem die Pflanzenteile bereits teilweise in der vorliegenden Vorrichtung bearbeitet wurden. Das rohe oder auch mittels Chemikalien vorbereitete Material kommt nun in die Maschine Sie wird mit dem Material mäßig gefüllt und der Wasserstand gewöhnlich zunächst so eingestellt, daß die Siebpartie am Hohlzylinder b vollständig eintaucht. Bei Kautschukgewinnung wird kaltes Wasser verwendet, bei anderen gegen Erhitzung nicht empfindlichen Gummiarten muß das Wasser auf solchen Hitzegrad gebracht sein, daß die im kalten Zustande fast spröden Gummiteile ve-einigungsfähig werden. Nun wird die Reibwalze gedreht und es werden dauernd feine Rindenteilchen usw. von der Stoffmasse abgeschliffen, infolge der Walzenbewegung über das Sieb und mittels des fortwährend bewegten Wassers durch das Sieb hindurch abgeführt. Die Gummiteile, sobald sie bei der allmählich fortschreitenden Auflösung der Zellulosegebilde frei werden, gehen vermöge ihrer Elastizität und ihres Vereinigungsvermögens nicht durch das Sieb, sondern ballen sich zu kleineren Körpern zusammen, die von Zeit zu Zeit durch den Einfülltrichter oder durch besondere Entleerungsvorrichtungen entfernt werden. Der Wasserstand wird während der Arbeit nach Bedarf gehoben oder gesenkt. Durch die Bewegung der Walze f gerät das Wasser im Behälter a in pulsierende Bewegung, wodurch die Siebpartie von anhaftenden Zelluloseteilchen befreit wird. Durch entsprechende Ausbildung der Reibflächen, etwa in Schraubenzügen, Anordnung des Aufgabetrichters an einem und einer Auslaßöffnung am anderen Ende der Reibwalze bei entsprechender Verlängerung der Walze und damit auch des Weges des die Maschine durchlaufenden Materials oder durch schräge oder vertikale Anordnung der Maschine kann man auch kontinuierliches Arbeiten erreichen. Infolge der Einfachheit der Maschine und der Bedienung kann man die Maschine anstandslos in nächster Nähe der vielfach in Urwaldgegenden liegenden Gewinnungsorte aufstellen und damit besonders für die Gewinnung des so empfindlichen Kautschuks aus den schwer transportablen, sperrigen Rohmaterialien, die für das Verfahren in Betracht kommen, einen wesentlichen Fortschritt erreichen. Der Kautschuk erfährt bei der Gewinnung weder schädliche Quetschungen und Zerreißungen noch Erhitzung, er behält vielmehr seine natürlichen Eigenschaften unverletzt und stellt deshalb ein Produkt von hervorragender Qualität dar. H.

D. R.-Patent Nr. 270955 vom 29. III. 1912. Thomas Gare in Edgbaston b. Birmingham. Vorrichtung zur Herstellung von Gummigegenständen, insbesondere Vollgummireifen aus verschiedenartigem Gummipulver. Zur Verarbeitung von verschiedenartigem Kautschukpulver, insbesondere zur Herstellung von Vollgummireifen mit einer Hartgummigrundschicht, ist in der Form, in der das Gummipulver in der üblichen Weise mittels eines hin- und hergehenden Stempels gepreßt wird, eine der Anschlußfläche der verschiedenen Gummischichten entsprechend ausgebildete Trennungsplatte vorgesehen, die länger ist als der Hub des sie beiderseitig übergreifenden Stempels. Hierdurch wird erreicht, daß die verschiedenen Gummipulver sich an der Berührungsfläche gut miteinander verbinden. Um die Zuführung der verschiedenen Gummiarten in dem jeweils erforderlichen Verhältnis genau bewerkstelligen zu können, wird vorteilhaft eine Einrichtung benutzt, bei der die beiden Zuführungstrichter g und h durch einen Zwischenraum p getrennt und mit einem entsprechend großen Loch q bezw. r in ihrem Boden versehen sind. Unterhalb der Böden der beiden Trichter ist ein Schieber s mit zwei Löchern t und u beweglich angebracht. Dieser Schieber s ruht auf Führungen v, w. Bei seiner Hin- und Herbewegung kommen die in ihm vorgesehenen Löcher t, u in gleiche Achse mit den Löchern q, r in den Trichterböden zu liegen, so daß sich diese Aussparungen t, u mit dem verschiedenen Gummipulver füllen können. Beim Rückgang des Schiebers werden die abgemessenen Gummimengen durch besondere Führungsplatten x, y genau auf den Trenntisch bezw. unter diesen geleitet. Die Löcher t, u können hinsichtlich ihrer Größe einstellbar angebracht sein. Durch den Stempel f, e erfolgt das Zusammenpressen der Massen a, b in der Form c. In den Gegenstand können auch Metall- oder Stoffeinlagen eingebettet werden. Hierzu werden in der Trennungsplatte d und in dem Preßstempel Kanäle vorgesehen, durch die die Zuführung der Einlagen über Rollen erfolgt. H.



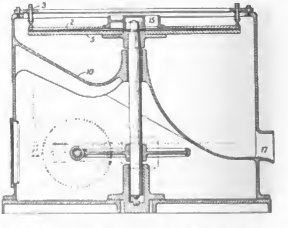
Britisches Patent Nr. 28697 vom Jahre 1912. Ernest Smith in Buxton (England). Form für Kautschukwaren. Zur Herstellung von Kautschukgegenständen wie Puffern, Absätzen, Pfropfen und ähnlichen Körpern dient eine Form, welche aus einer dickwandigen Gußeisenplatte gebildet wird, die Bohrungen aufweist zur Aufnahme der aus Stahlrohr bestehenden Einsätze. Diese werden entweder in die Bohrungen hineingepreßt, eingeschraubt, oder durch Stifte befestigt, sie sind von gleicher Höhe und werden oben und unten durch dünne Stahlplatten abgeschlossen. In die Einsätze können besondere Formkörper aus Weißmetall eingebracht werden, um den Gegenständen bestimmte Gestalt zu geben. Die Einrichtung hat den Vorteil, daß beim Schadhaftwerden eines Formteils nur der betreffende Einsatz ausgewechselt werden muß, außerdem kann man für die Formplatte gewöhnliches Gußeisen verwenden und nur für die Einsätze Stahl oder dergleichen. H.

Britisches Patent Nr. 28821/1912. Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rhein und Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Stoffen. Man führt das Kondakowsche Polymerisationsprodukt (Journal für praktische Chemie, Bd. 64 S. 109/110) in ein beständiges und technisch sehr wertvolles Produkt durch Mischen mit Tannin oder tanninähnlichen Stoffen über. K.

Britisches Patent Nr. 17582/1913. Leon Feval und Jean de la Frésnaye in Paris. Verfahren zur Behandlung von Kautschuk, Guttapercha und ähnlichen Stoffen. Zwecks Extraktion von Harz aus Kautschuk, Guttapercha u. dgl. werden die genannten Stoffe mit Rizinusöl behandelt und die anderen Verunreinigungen, sowie das anhängende Rizinusöl werden mit Alkohol, Azeton usw. entfernt. K.

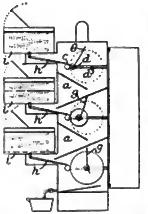
Britisches Patent Nr. 11530/1913. Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. und Elberfeld. Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichem oder künstlichem Kautschuk oder kautschukähnlichen Stoffen. Die Vulkanisation der Stoffe wird in Gegenwart von Piperidin oder seinen Homologen durchgeführt. K.

Britisches Patent Nr. 23682 vom Jahre 1912. John Lilly Palmer in London. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Kautschuk aus Pflanzenteilen. Die durch Mahlwalzwerke oder ähnliche Maschinen zerkleinerten Pflanzenteile werden zwischen zwei Flächen gerieben, ohne daß eine weitere Zerkleinerung stattfindet. Dabei ballt sich der Kautschuk zu wurmartigen Gebilden zusammen und kann sodann leicht von den holzigen Bestandteilen getrennt werden. Eine für diese Verarbeitung geeignete Maschine besteht aus einer an Bolzen 3 hängenden feststehenden Platte 2, welche durch Federn gegen eine rotierende Platte 5 gedrückt wird. Das zerkleinerte Material wird durch eine schraubenförmige Führung 15 an der Platte 2 in den Raum zwischen beiden Platten gebracht, wo die Teile, während sie von der Mitte der Platten nach außen wandern, gerieben werden. Die gegeneinander gerichteten Flächen beider Platten sind zu diesem Zweck soweit rauh ausgebildet, daß sie das Material erfassen können. Der Kautschuk, welcher größere Stücke bildet, fällt zusammen mit den feinen Holzteilen auf einen schrägen Boden 10, wird durch die Oeffnung 17 entfernt und durch Sieben oder dergleichen von den Fremdkörpern getrennt. Ist die Vereinigung der Kautschukteilchen bei einmaligem Durchgang durch die Maschine noch nicht in der gewünschten Weise bewirkt, dann wird die Bearbeitung wiederholt. Gleichzeitig mit dem Material wird in die Oeffnung 15 Wasser eingeleitet. Mehrere derartige Scheibenpaare können auf einer gemeinsamen Welle angeordnet, sowie Siebe zwischen zwei Sätzen vorgesehen sein. Die Scheiben können auch durch Kugel- oder Kegelflächen ersetzt sein. H.



Britisches Patent Nr. 20049 vom Jahre 1912. H. Hawthorn in Sheenhurst (England). Vorrichtung zum Koagulieren und Räuchern von Kautschukmilch. Die Vorrichtung besteht aus einer Kammer a, in der mehrere Paare von Walzen c, d gelagert sind. Die Walzen d ruhen in festen Lagern, werden von außen gedreht und durch Dampf geheizt, der in das innere der hohlen Walzen geleitet wird. Die Walzen d werden von den Walzen c mitgenommen und sind in Lagern drehbar, die in

Führungen d' verschoben werden können. Federn g, welche auf die Lager wirken, drücken die Walzen d beständig gegen die Walzen c. Die Walzen d sind mit einem leicht entfernbaren Ueberzug versehen, an dem der koagulierte Kautschuk festhaftet. Die Kautschukmilch befindet sich in Behältern i, welche oberhalb der Walzen außen an der Kammer a angeordnet sind. Durch Heizrohre wird die Milch in diesen Behältern auf 35—45 Grad C. erhitzt. An einen Auslaß am Boden jedes Behälters i ist eine Rinne h angeschlossen, die sich allmählich bis auf die Walzenlänge verbreitert und unmittelbar über der Walze c endigt. Auch diese Rinne ist mit Heizeinrichtung versehen, so daß die Kautschukmilch auf die zur Koagulierung erforderliche Temperatur erhitzt wird. Der sich ausscheidende Kautschuk wird von der Walze d aufgenommen und überzieht diese während der Rotation der Walzen völlig mit einer dünnen Schicht. Da auf diese immer wieder neue Schichten aufgetragen werden, nimmt die Walze d an Dicke zu und wird dabei parallel verschoben. Der Kautschuk unterliegt dabei einer Pressung durch die Walze c, entsprechend dem Druck der Feder g. Die Kammer a wird mit Rauch von einem Räucherofen angefüllt, welcher durch einen Ventilator hindurchgesaugt wird. Hat der Kautschuk auf der Walze d die gewünschte Dicke erhalten, dann wird die Walze durch eine seitliche Tür der Kammer a herausgenommen und der Kautschuk mit dem Walzenüberzug abgezogen. Letzterer kann sodann ohne weiteres aus dem fertigen Kautschukblock entfernt werden, worauf er auf die Walze wieder aufgebracht und diese in die Räucherkammer eingesetzt wird. In der Kammer sind zweckmäßig mehrere Walzenpaare übereinander angeordnet, zwischen denen Führungsplatten vorgesehen sind, welche die beim obersten Satz überfließende Kautschukmilch auf den nächsten und beim untersten Satz in ein Sammelgefäß außerhalb der Kammer leiten. Je nach Bedarf können beliebig viele solche Kammern nebeneinander angeordnet und zu einer Batterie verbunden werden. Der Rauch wird entweder jeder einzelnen besonders zugeführt, oder durchströmt eine nach der anderen. H.



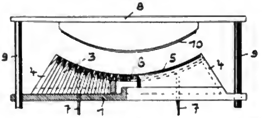
Französisches Patent Nr. 461 544. Henry Dreyfus. Verfahren zur Herstellung von Gegenständen allerlei Art mit Hilfe von Zelluloseestern. Die Zelluloseester, fetter Säuren der Nitrozellulose werden mit den Glyzerinestern aromatischer Karboxylsäuren vereinigt oder verarbeitet. K.

Französisches Patent Nr. 459 187. Rupert Besel in Oesterreich. Verfahren zum Polieren von Zelluloid. »Zum Polieren dient ein Gemenge von 80 Teilen Kollodium, 15 Eisessig und 5 Aether. Von dieser Mischung werden wenige Tropfen mittels eines Wattebausches o. dgl. auf der Zelluloidplatte verrieben.« H.

Französisches Patent Nr. 460 242. Herbert Webb in England. Verfahren zur Herstellung von Kautschukgegenständen. Zerkleinerte Kautschukabfälle werden in Formen gepreßt, nachdem aus den Formen und damit auch aus der Kautschukmasse die Luft abgesaugt worden ist. Hierauf werden die Formen mittels Dampf erhitzt und endlich nach Ablassen des Dampfes durch Wasser gekühlt. Beides geschieht, so lange die Formen unter Druck sind. Hierzu wird eine Kesselpresse benutzt, auf deren Platten die Formteile angebracht sind. Nach Füllung der Formen wird aus dem Kessel die Luft entfernt, dann wird Dampf eingeleitet und schließlich der Kessel mit kaltem Wasser gefüllt. H.

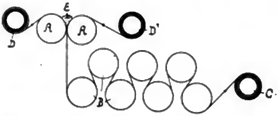
Französisches Patent Nr. 459 260. Julius Stockhausen in Deutschland. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Gegenständen aus Gelatine, Kasein und anderen plastischen Stoffen. Aus einer Masse aus Gelatine, Asbest, Talkum, Kreide o. dgl. werden durch Walzen in derselben Weise wie bei der Verarbeitung von Kautschuk Platten hergestellt, aus denen man die Gegenstände, z. B. Schläuche zusammensetzt. Diese werden sodann auf dem Dorn mit Umwickelungen aus feuchtem Stoff oder Papier versehen und eine Zeit lang erhitzt. Dabei ziehen sich die Einwickelstoffe zusammen und pressen das Material, so daß sich alle Teile fest miteinander verbinden. H.

Französisches Patent Nr. 458 590. Hubert Pontanier und Marius Moderne in Frankreich. Vorrichtung zur Herstellung von Zelluloidkämmen. Auf einer Grundplatte 1 ist eine Anzahl von Stanzmessern 3 zu einer Stanze zusammengesetzt, deren Stanzfläche der Gestalt des fertigen Kammes entsprechend gekrümmt ist. Die einzelnen Messer sind von verschiedener Höhe, je nach ihrer Lage in der Stanze, derart, daß alle bis zur Grundplatte 1 reichen. Sie werden durch die äußeren, die Eckzähne ausschneidenden Messer 4 zusammengehalten, welche auf seitliche Führungsplatten an der Grundplatte 1 aufgeschraubt sind. An diesen Führungsplatten sind senkrecht zur Grundplatte zwei Messer 5 angeordnet, welche die Form des Kammrückens ausschneiden. Die Ausbildung und Anordnung der Messer 3 ist eine solche, daß zwei Kämme nach dem Dublierverfahren erhalten werden. Der Raum zwischen den Messern 3 und den Rückenmessern 5 wird durch zwei gebogene Platten 6 ausgefüllt, die auf Stiften 7 ruhen und mittels dieser angehoben werden können. Die Platten 6 sind graviert, so daß der Kammrücken beim Ausstanzen der Zähne geformt wird.



Durch Druck auf die Stifte 7 erfolgt endlich das Herausheben der fertigen Kämme. Mit der Stanze arbeitet ein Oberteil zusammen, das an einer Platte 8 befestigt ist, die durch Bolzen 9 an der Grundplatte 1 geführt ist. Streifen 10 dienen zur weiteren Prägung der Kammrücken. H.

Französisches Patent Nr. 458 638. Jacques-Edwin Brandenberger in Frankreich (Vosges). Zellulosefilm und Verfahren zu seiner Herstellung. Der Film besteht aus zwei Zelluloselagen, zwischen denen eine Schicht aus plastischem Stoff, wie Gelatine, Harz, Paraffin, Kautschuk o. dgl. angeordnet ist. Die Herstellung erfolgt dadurch, daß unmittelbar vor dem Zusammenpressen der Zelluloselagen die Masse zwischen beide gebracht wird und das Ganze dann wiederholter Pressung unter Erhitzung ausgesetzt wird.



Vorteilhaft wird dabei ein Walzwerk mit zwei Walzen A benutzt, die geheizt sind. Die beiden Lagen werden von den Rollen D, D' zwischen die Walzen gezogen, während die Masse E aufgebracht wird. Das aus drei Schichten bestehende Gebilde verläßt die Walzen und wird um mehrere geheizte Trommeln B geführt, wo eine neue Pressung erfolgt. Schließlich wird das fertige Erzeugnis auf Rolle C aufgewickelt. H.

Wirtschaftliche Rundschau.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld. Im Jahre 1913 bestand dem Geschäftsbericht zufolge eine für Glanzstoff außerordentlich ungünstige Moderichtung, welche den Absatz der betreffenden Erzeugnisse sehr erschwerte und verminderte. Indes schufen andere Industriezweige, die in steigendem Maße die Erzeugnisse der Gesellschaft verarbeiten, mehr als einen Ausgleich. Demzufolge stieg der Gewinn aus der Herstellung auf Mk. 10 404 469 (i. V. 8 816 432), wozu noch M. 108 058 (105 813) Zinsen usw. sowie M. 296 616 (86 891) aus Wertpapieren treten. Die Betriebsunkosten erhöhten sich auf M. 3 855 831 (3 685 317), während die allgemeinen Unkosten auf M. 627 221 (745 779) zurückgingen. Bei M. 1 598 541 (1 499 981) Abschreibungen stieg einschließlich M. 1 022 102 (650 277) Vortrag der Reingewinn auf M. 5 743 598 (3 726 825). Der Mehrgewinn kommt den Rücklagen zugute, denen M. 1 450 000 zugeführt werden, während im Vorjahr keine Ueberweisung erfolgte. Die Dividende wird auf 34 Proz. (40 Proz.) herabgesetzt, erfordert aber, da sie auf das erhöhte Kapital von 7,5 (5) Mill. Mk. verteilt wird, M. 2 550 000 (2 000 000). Für Beamten- und Arbeiterunterstützungen werden wieder M. 50000 sowie als Gewinnanteile und Belohnungen M. 670 085 (654 723) verwandt, so daß ein Vortrag von M. 1 023 512 verbleibt. Nach der Vermögensrechnung stiegen die laufenden Verbindlichkeiten erheblich, und zwar auf M. 1 403 504 (724 284), ebenso anderseits die Außenstände auf M. 5 778 827 (3 418 072). Das Bankguthaben verminderte sich auf M. 1 357 847 (2 715 078). Die Warenvorräte wuchsen auf M. 1 566 610 (924 323) an, die Rohstoffe sanken auf M. 559 945 (695 916). An Wertpapieren werden M. 3 193 836 (3 046 136) ausgewiesen, und an Wechseln M. 155 856 (168 313) sowie an bar M. 63 601 (21 587). Die Grundstücke und Gebäude werden mit M. 3 395 733 (3 319 795) bewertet. Die Sonderrücklage verminderte sich infolge der Kapitalmaßnahme auf M. 804 982 (4 000 000). Bekanntlich begab die Gesellschaft auf zwei alte Aktien eine Gratisaktie, so daß das Aktienkapital nunmehr mit 7,5 (5) Mill. M. aufgeführt wird. Der in das neue Jahr übernommene Auftragbestand sichert auf längere Zeit volle Beschäftigung.

Fabrique de Soie Artificielle de Tubize, Belgien. Der Bruttogewinn im Jahre 1913 betrug Frs. 2 163 907 (i. V. Frs. 3 481 936, wozu noch Frs. 200 481 Gewinn aus der Liquidation der Nouveaux Tissages belges und Frs. 86 178 Wiedereingang aus Prozeßauslagen kamen). Abschreibungen erfordern Frs. 1 075 005 (Frs. 1 094 288; ferner im Vorjahr Frs. 1 Mill. Arrangement in einem technischen Prozeß). Die Dividende aus Frs. 1 088 902 (Frs. 1 374 307) Reingewinn wird mit wieder Frs. 12½ auf die Frs. 2 Mill. Vorzugsaktien von je nom. Frs. 50 und wieder Frs. 10 auf 16 000 gewöhnliche Aktien vorgeschlagen und erfordert Frs. 660 000. An Tantiemen wurden Frs. 265 013 (Frs. 264 232) bezahlt. In der Bilanz sind mit Frs. 1,05 Mill. unter Effekten die Aktien der Kunstseide-Gesellschaft in Sarvar gebucht, während die Aktien des Werkes Tomaszow mit 1. Mill. Frs. erscheinen. Neu figuriert als Verbindlichkeit ein Posten von Frs. 1,85 Mill., der einen Vorschuß an die Sarvar- und Viskosa-Gesellschaft darstellt. Zur Deckung wird das Aktienkapital der Tubize-Gesellschaft von Frs. 2 Mill. auf Frs. 4 Millionen erhöht durch Ausgabe von 4000 Vorzugsaktien von Frs. 500 Nominal oder 40 000 Vorzugsaktien von Frs. 50 Nominal, mit Dividendenberechtigung ab 1. Januar 1914. Die Ausgabe erfolgt am 10. und 11. März d. J. zu Frs. 110 für eine Zehntelaktie, wobei auf je eine alte Aktie eine neue entfällt. Der Gesellschaft fließen dadurch Frs. 4,40 Mill neue Mittel zu, die auch zur Uebernahme einer Beteiligung von 51 pCt. an einer neu zu errichtenden Viskosefabrik bestimmt sind; mit 49 pCt. beteiligt sich die Gesellschaft Viskose.

Der Markt für künstliche Seide in Rußland. In allen Absatzgebieten herrscht augenblicklich erhöhte Nachfrage nach dieser Ware, die in den letzten zwei Jahren dort einen guten Markt gefunden hat. Artikel aus diesem Material wurden früher nur gelegentlich in den Handel gebracht, während jetzt schon ein bedeutender Umsatz darin erzielt wird. Rußland selbst produzierte im letzten Jahre 1½ Millionen kg künstliche Seide. Für ausländische Erzeugnisse ist jetzt gerade genügend Platz auf dem russischen Markt, da die einheimischen Erzeugnisse den Bedarf nicht decken können. Es empfiehlt sich jedoch, auf die Qualität zu achten, denn die russische Seide ist wenig dauerhaft, und ist sie naß geworden, so verliert sie vollkommen ihre Zähigkeit.

Kunstlederwerke G. m. b. H. zu Kelsterbach a. M. wurde neu eingetragen. Stammkapital 20 000 Mk. Geschäftsführer: Konsul Manfred Long.

Dresden. Die Deutsche Kunstleder A.-G. in Kötitz bei Coswig (Sachsen) schlägt wieder 10 pCt (wie im V.) Dividenden vor. Zwecks Bereitstellung größerer Mittel für Neubauten, durch welche die Produktionsfähigkeit um rund 50 pCt. gesteigert werden soll, wird eine Erhöhung des Grundkapitals um Mk. 350 000 auf Mk. 2,75 Mill. beantragt. Dem wiederholt geäußerten Wunsch, die Aktien an der Berliner Börse einzuführen, will die Verwaltung nunmehr Rechnung tragen. Zu diesem Zweck sollen die neuen Aktien, die vom neuen Geschäftsjahr ab dividendenberechtigt sind, an ein Bankenkonsortium zu 130 pCt begeben werden mit der Verpflichtung, daß das Konsortium auf seine Kosten die Einführung der neuen Aktien in Dresden und der gesamten M. 2¾ Mill. an der Berliner Börse bewerkstelligt. Ein Bezugsrecht für die Aktionäre kommt somit nicht in Frage. Die Ausgabekosten hat die Gesellschaft zu tragen. Die Aktien werden zur Zeit an der Dresdener Börse mit rund 160 pCt. gehandelt gegenüber einem Kurse von ca. 143 pCt. Ende Dezember — In der Generalversammlung wurde, um Extraforderungen von Opponenten nicht gewähren zu müssen, der Antrag auf Kapitalserhöhung einstweilen von der Verwaltung zurückgezogen. Es sollen aber Betriebserweiterungen vorgenommen werden, die für das sächsische Werk etwa M. 60 000 und für das rheinische M. 125 000 M. erfordern.

Delmenhorster Linoleumfabrik (Anker-Marke) in Delmenhorst. Der Abschluß der Gesellschaft für 1913 zeigt ein Minderergebnis gegenüber dem Vorjahr. Einschließlich 115 677 M. (i. V. 117 528) Vortrag beträgt der Bruttogewinn 1 299 842 M. (1 511 533). Zu Abschreibungen werden 279 601 M. (275 595) verwandt. Der Reingewinn beträgt 891 643 M. (1 109 174). Die Dividende wird mit 22 (28) pCt. bemessen; zum Vortrag kommen 116 498 M. Das geringere Ergebnis wird im Geschäftsbericht mit der Kontingentierung des Inland-Absatzes begründet Diese Kontingentierung habe sehr ungünstig auf das Geschäft eingewirkt, weil die Umsatzziffer der Gesellschaft dadurch sehr stark geschmälert worden sei. Die neue Vereinbarung unter den Linoleum-Fabriken beschränke sich auf eine Preiskonvention. Die Gesellschaft sei also jetzt nicht mehr in ihrem Umsatz behindert und man dürfe deshalb erwarten, daß der Umsatz die frühere Höhe wieder erreichen wird. In der Bilanz erscheinen Vorräte mit 3,7 (i. V 3,3) Mill. M. (bei 3,1 Mill. M. Kapital), die Barmittel betragen 289 164 M. (648 139) und Außenstände 1,2 (1,6) Mill. M. Kreditoren hatten 0,9 (0,6) Mill. M. zu fordern.

Deutsche Linoleum- und Wachstuch-Compagnie in Berlin-Neukölln. Für das Jahr 1912 hat sich die Verwaltung genötigt gesehen, die Dividende von 10 auf 5 pCt. zu ermäßigen. Für 1913 bereits wird eine Steigerung des Erträgnisses ausgewiesen, so daß die Dividende auf 6 pCt. erhöht werden kann. Man wird hieraus folgern dürfen, daß die Durchführung der inneren Organisation durch die Verstärkung des Vorstandes Erfolg gehabt hat, und wird auch annehmen können, daß die unvorteilhaften Dispositionen beim Rohkauf, die das Erträgnis des Jahres 1912 beeinträchtigt hatten, als überwunden gelten dürfen. Der Bruttogewinn stellt sich einschließlich 56 951 (i. V. 198 295) M. Vortrag auf 1 410 739 (1 262 346) M. Abschreibungen und Reparaturen erforderten 255 817 (251 730) M. Der Reingewinn stellt sich auf 397 592 (334 306) M Die Dividende erfordert 270 000 (225 000) M. und der Vortrag beträgt 60 664 M. Nach dem Geschäftsbericht wurde das Resultat nachteilig beeinflußt durch die weitere Preissteigerung für Jute und eine aus zu kleiner Kontingentbemessung im Verbande der Deutschen Linoleumfabriken resultierende Abgabe. Für das laufende Jahr kommt eine derartige Abgabe nicht in Frage; die Konvention ist ohne Kontingentierung bis Ende 1914 verlängert. Maßnahmen zur größeren Beteiligung an dem rentableren Teil des Linoleumgeschäftes sind eingeleitet. Das Hauptaktivum bilden die Bestände mit 4,4 (i. V. 4,4) Mill. M. (bei 4,5 Mill. M. Aktienkapital). Die Debitoren werden mit 1,6 (1,5) Mill. M und Kreditoren mit 1,2 (1,3) Mill. M. ausgewiesen. Die Reserven (ordentliche und Spezialreservefonds sowie Assekuranzreserve) stellen sich auf 1,4 Mill. M., sind also reichlich bemessen.

Germania Linoleumwerke A.-G., Bietigheim. Nach dem Bericht für 1913 war es infolge der Konventionen möglich, die Verkaufspreise im Einklang mit den Produktionskosten zu halten. Rohmaterialien seien durchweg noch auf einem hohen Stand und ganz besonders Juteleinen. Es besteht vorerst keine Aussicht auf billige Preise, weshalb es verfrüht wäre, schon ein Prognostikon für das laufende Jahr zu stellen. Nach den auf M. 345 664 (i. V. M. 296 551) erhöhten Abschreibungen werden aus M 497 551 (M. 405 628) Reingewinn 10 (i. V. 8 gegen 6) Proz. Dividende verteilt, M. 100 000 (M. 130 545) der Reserve überwiesen und M. 48 304 (M. 25 084) vorgetragen. Die Bilanz verzeichnet bei M. 3 Mill. Grundkapital M. 3.83 (3.95) Mill. Obligationen- und Anleiheschulden sowie M. 1.22 (1.46) Mill. Kreditoren. Andererseits werden in einem einzigen Posten M. 1.12 (1.89) Mill. Bar, Wechsel und Debitoren ausgewiesen. Die wieder nicht spezialisierten Vorräte erhöhten sich auf M. 4.56 (3.62) Mill. Die Fabrikanlagen werden mit M. 3.40 (3.71) Mill. bewertet. Die Reserven erhöhen sich auf M. 600 000 (M. 500 000).

Belgiens Außenhandel in Linoleum im Jahre 1913. Das belgische statistische Amt bringt in dankenswerter Weise zum ersten Male im Jahre 1913 eine Uebersicht über Belgiens Außenhandel in Linoleum. Hiernach hatte diese Ein- und Ausfuhr im letztvergangenen Jahre den folgenden Umfang:

		Einfuhr	Ausfuhr
Deutschland	kg	917 303	386
Dänemark	„	—	56 042
Frankreich	„	10 517	358 009
Großbritannien	„	1 211 875	110 789
Norwegen	„	—	27 973
Niederlande	„	139 837	175 950
Rußland	„	—	110 830
Schweiz	„	744	25 775
andere Länder	„	85 069	175 122
Zusammen	kg	2 365 345	1 070 876

Wie aus vorstehendem Zahlenbilde zu ersehen, übertrifft die belgische Linoleumeinfuhr um das Doppelte die entsprechende Ausfuhr. An der Linoleumversorgung Belgiens ist neben Großbritannien erfreulicherweise auch Deutschland an hervorragender Stelle beteiligt.

Bayerische Zelluloidwarenfabrik vorm. A. Wacker A.-G., Nürnberg. Laut Bericht für 1913 hat der Umsatz den vorjährigen nicht unwesentlich überschritten. Wegen der hohen Zinssätze, des langsamen Debitoreneingangs, größerer Dubioseverluste und noch niedrigerer Preise einzelner Waren stieg der Gewinn nicht entsprechend. Die Dividende beträgt wieder 9 pCt.

(in Mark)	1908	1909	1910	1911	1912	1913
Aktienkapital	1 000 000	1 000 000	1 000 000	1 400 000	1 400 000	1 400 000
Vortrag . . .	20 141	16 461	21 294	46 379	55 741	26 222
Warengewinn . . .	354 364	389 329	552 801	591 098	594 259	649 641
Verlust an Debit. . . .	60 681	28 638	1 712	5 144	5 211	11 293
Abschreibg .	42 481	41 420	80 398	80 003	101 827	88 839
Unkosten	199 835	241 026	269 545	317 993	363 100	388 505
Reingewinn	54 161	78 285	201 145	187 957	124 110	161 003
do. inkl. Vortrag	74 302	94 706	222 439	234 336	179 852	187 225
Talonsteuer	—	—	10 000	—	—	3 000
Tantiem. und Grat.	17 841	23 412	36 060	34 594	12 130	16 000
Dividende . .	40,000	50 000	130 000	144 000	126 000	126 000
in Prozenten	4	5	13	12	9	9
Vortrag . . .	16 421	21 294	46 379	55 742	26 222	27 045

Die Bilanz weist bei M. 1.40 Mill. Grundkapital und unverändert M. 0.43 Mill. Reserven gegenüber M. 0.22 (0.24) Mill. Kreditoren an Vorräten M. 0.42 (0.50) Mill. und an Debitoren M. 0.41 (0.35) Mill. aus. Die Anlagen sind mit M. 1.39 (1.40) Mill. bewertet. Da die Gesellschaft eine umfangreiche Auswahl von Neuheiten auf

den Markt bringe, der Auftragseingang ferner sehr befriedigend sei und die monatlichen Umsätze weiter steigen, erwartet die Verwaltung bei Besserung der allgemeinen Geschäftslage wieder ein befriedigendes Ergebnis.

Technische Notizen.

Nitrozellulose-Lacke. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. (Deutsche Patent-Anmeldung B 68790, Klasse 22h am 11. September 1912). Es hat sich gezeigt, daß die Lösungen von Nitrozellulose in Cyclohexanon und seinen Homologen, welche außerordentlich leicht und rasch darzustellen sind, sich vorzüglich für Lackzwecke eignen, indem das Lösungsmittel sehr leicht verdunstet und ein festhaftendes, durchsichtiges Häutchen von Nitrozellulose zurückbleibt. Es ist dies umso überraschender, als nach den Angaben des Patents 174914 das Cyclohexanon eine gewisse chemische Verwandtschaft zur Nitrozellulose haben soll und diese beiden Körper daher auf die Dauer miteinander vereinigt bleiben sollen.

Es wurde weiter gefunden, daß man auch Lösungen verwenden kann, welche unter Zusatz von Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Benzin usw., hergestellt sind, und daß diese von den Kohlenwasserstoffen sogar recht beträchtliche Mengen enthalten können, ohne daß die Lacke infolge Ausfallens der Nitrozellulose getrübt werden. Diese letzteren Lacke sind nicht nur besonders billig, sondern zeigen auch ein noch rascheres Trocknungsvermögen als die mit Cyclohexanon und seinen Homologen allein dargestellten. Im übrigen können auch Lacke verwendet werden, welche neben Cyclohexanon und seinen Homologen auch die sonst in der Lackfabrikation üblichen Zusätze enthalten.

Lack für Anstrich. Ein aus 2 Teilen Nitrozellulose und 100 Teilen Cyclohexanon bereiteter Lack wird zum Lackieren von Gegenständen aus Holz, polierten Metallen usw. verwandt.

Lack für Tauchzwecke. Ein aus 1 Teil Nitrozellulose, 50 Teilen Cyclohexanon und 50 Teilen Benzin bestehender Lack wird zum Lackieren von Gegenständen durch Eintauchen verwendet.

Lack für Klebzwecke. Ein aus 5 Teilen Nitrozellulose und 100 Teilen Cyclohexanon bestehender Lack wird zum Kleben von Zelluloid verwandt.

In analoger Weise lassen sich die Lösungen für jeden anderen Zweck der Lackindustrie verwenden. Die aus den Homologen des Cyclohexanons oder aus Gemischen von Cyclohexanon und seinen Homologen und Nitrozellulose erhältlichen Lacke können in gleicher Weise Verwendung finden.

Patent-Ansprüche:

1. Verwendung von Auflösungen von Nitrozellulose in Cyclohexanon oder seinen Homologen, mit oder ohne Zusatz der üblichen Mittel, für Lackzwecke.

2. Spezielle Ausführungsform, dadurch gekennzeichnet, daß solche Auflösungen verwendet werden, die außer Cyclohexanon und seinen Homologen noch Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Benzin usw. enthalten.

Leder-Ersatz. Die erhöhten Lederpreise, sowie auch das immer schwerer zu befriedigende Verlangen nach Leder, veranlaßte erfinderische Köpfe zum Suchen nach Ersatzstoffen. Zuerst kam man dabei auf eine bessere Verwertung aller Lederabfälle. Die bei der Erzeugung des Leders und seiner Verarbeitung zu Fertigfabrikaten entstehenden Abfälle fanden früher kaum Beachtung. Zumeist wanderten sie in den Ofen oder gelangten mit dem Kehricht zur Schutthalde. Heute dagegen werden selbst die kleinsten Lederschnitzel sorgfältig gesammelt und bilden gesuchte Artikel für Aufkäufer und Händler, die alle Lederabfälle, altes Schuhleder, unbrauchbar gewordene Treibriemen und ähnliche Lederstücke ankaufen und an Großhändler abgeben. Diese sortieren das angelieferte Material nach Arten und Verwendungsmöglichkeiten und unterwerfen es einer gründlichen Aufbereitung behufs Entfernung von Schmutz, Farbstoffen und sonstigen Beimengungen. Alle größeren Stücke unterliegen noch einer kräftigen mechanischen Bearbeitung durch Recken, Walken und Klopfen, um dann an Schuhfabriken, Schuhmacher, Sattler und andere Leder verarbeitende Betriebe abgesetzt zu werden. Hier findet das jetzt wieder wie neu aussehende und auch hinter solchem in der Güte kaum zurückstehende alte Leder vielseitige Verwendung zu Einlagen, Flicken, Sohlen, Futteralen und vielen andern Zwecken.

Die kleinen Lederschnitzel und zu sonstigen Zwecken unbrauchbare Lederabfälle werden, mit Klebstoffen vermengt, in hydraulischen Pressen einem starken Druck ausgesetzt, mittels Hautspaltmaschinen in dünne Schichten zerlegt und dann zwischen kräftigen Walzen zu sogenanntem Kunstleder ausgewalzt. Vielfach werden die Lederabfälle mit besonders konstruierten Maschinen vollständig zerfasert, mit Kautschuk in Knetmaschinen durcheinander gearbeitet und darauf in Pressen oder zwischen Walzen in die Form von Leder gebracht. Nicht selten werden hierbei der Lederwolle auch zerkleinertes Papier, Holzfasern und Mineralstoffe zugesetzt und so gleichfalls zu Kunstleder verarbeitet. Immerhin bestehen diese Fabrikate ganz oder doch zum Teil aus wirklichem Lederstoff und können aus diesem Grunde auf die Bezeichnung „Leder" wenigstens einigen Anspruch erheben. Es werden aber neuerdings auch große Mengen Ledersurrogate hergestellt, die keine Spur von Lederstoff enthalten und vielfach auch um nichts besser sind, als die nur zu oft in den als billig angepriesenen Fußbekleidungen zwischen den Sohlen und Absätzen zu findenden Holz- und Pappeinlagen. So werden allerhand tierische Abfallprodukte nach verschiedenen Verfahren präpariert und, gewöhnlich mit Pflanzenfasern oder Mineralstoffen vermengt, unter starkem Druck zu sogenanntem Kunstleder verarbeitet.

Das Neueste auf dem Gebiete der Kunstlederfabrikation stellen die Versuche dar, der Tierhaut ähnliche, zur Ledererzeugung brauchbare pflanzliche Gebilde künstlich zu züchten. Zu diesem Zwecke werden auf einem gelatineartigen Nährboden Pilzwucherungen aus der Familie der Schimmelpilze angesiedelt. Diese Pilze breiten sich auf ihrem Nährboden aus und verwachsen zu einem filzartigen Gewebe. Dieses wird nach verschiedenen Verfahren bearbeitet und kommt dann in die hydraulische Presse, wobei es zu einer festen lederartigen Masse zusammengepreßt wird. Ob dieses natürliche Pilzleder wirklich imstande ist, die Tierhaut zu ersetzen, muß die Zukunft lehren. Vorläufig ist jedenfalls noch das Leder vorzuziehen, das aus der Tierhaut selbst gewonnen wird. (Leipz. Volksztg.)

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12o. E. 19043. Verfahren zur Reinigung von Isopren. Dr. Iwan Ostromisslensky, Moskau. 28. III. 13.

21d. I. 16312. Verfahren zum Schutz der Leiterisolation in elektrischen Maschinen gegen chemische Einflüsse, insbesondere gegen Einwirkungen von Salpetersäure und salpetriger Säure. Isaria-Zählerwerke Akt.-Ges. und Dr. Richard Escales, München. 22. 12. 13.

38h. G. 38599. Holzimprägnierungsmittel aus Mono- oder Polynitroverbindungen der Phenole oder ihrer Substitutionsprodukte. Grubenholzimprägnierung, G. m. b. H., Berlin. 7. III. 1913.

38h. G. 40235. Holzkonservierungsmittel. Grubenholzimprägnierung, G. m. b. H., Berlin. 27. X. 13.

38h. G. 40505. Verfahren zum Imprägnieren von Holz mit wäßrigen Lösungen der Dinitrophenole bezw. ihrer Salze, mit oder ohne Zusatz anderer Stoffe, z. B. anorganischer Salze. Grubenholzimprägnierung, G. m. b. H., Berlin. 29. XI. 13.

39b. B. 73377. Verfahren zur Darstellung von Polymerisationsprodukten des Butadiens, seiner Homologen und Analogen. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 1. VIII. 13.

39b. K. 55082. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen durch Einwirkung von Aldehyden auf eiweißhaltige Stoffe. Hans Blücher, Leipzig, und Ernst Krause, Berlin-Steglitz. 2. VI. 13.

29a. M. 39570. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seidenfäden mit Hilfe von feinen Düsen oder Löchern. Rudolf Mewes, Berlin. 12. XI. 09.

Erteilungen:

22h. 272391. Nitrozellulose-Lacke. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 12. IX. 12.

22h. 272465. Verfahren zur Gewinnung eines Leinöl-Firnis-Ersatzes. Fa. Ernst Ferd. Waentig, Großenhain i. S. 17. XII. 10.

39a. 272398. Maschine zum Waschen von Kautschuk und ähnlichen Stoffen. John Edward Pointon, Westwood Works, Peterborough, England. 22. XI. 12.

55b. 272886. Verfahren zum Verarbeiten des Tangs (Wassermoos, Seegras) und sonstiger Meerpflanzen zu gebleichtem oder weißem Papierzeug. Marie Kueß, Tunis. 22. VI. 12.

75c. 272965. Vorrichtung zum Auffangen der beim Ueberziehen von Gegenständen mit flüssigem, in feinster Verteilung an einer Düse zum Austritt gebrachtem Metall zurückprallenden Metallteilchen. Alfons Mauser, Köln-Ehrenfeld. 10. V. 12.

75c. 272966. Verfahren und Vorrichtung zum Ueberziehen von Gegenständen mittels aus Spritzvorrichtungen in geschlossenen Räumen aufgestäubter Stoffe. „Metallatom", G. m. b. H., Köln-Ehrenfeld. 30. III. 13.

76c. 272903. Vorrichtung zum Spinnen von Papierfäden, bei welcher ein Papierstreifen, gegebenenfalls mit Textilfadeneinlage, mit seinen seitlichen Rändern eingerollt wird. Mech. Seilerwarenfabrik, Akt.-Ges., Alf a. Mosel. 28. XII. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

15. April 1914 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.-, Ausl. M. 22.-, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. Zusend. f. d. Redakt. an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bez. sow. für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heyse-Str. 26. | 4. Jahrgang Nr. 8

Azetyl-Nitrozellulose und ihre Anwendung zu Zelluloid.

Von Dr. H. Nishida, Direktor und Chef-Chemiker der Nippon-Zelluloid- und Kunstseidefabrik in Aboshi (Japan).

Dieser gemischte Ester erscheint nicht viel in der Literatur. Lederer, Croß und Bevan, Berl und Smith, Ssaposhnikow, Häussermann bringen einiges über diesen Ester, doch nicht für technische Zwecke. Neuerdings ist das Zellulose-Azetat ein ganz wichtiges Zellulose-Produkt geworden, weil es die Eigenschaft der schweren Entzündbarkeit hat. Es gibt schon Azetat-Kunstseide und Azetat-Zelluloid (Zellon), das beinahe unentzündbar ist. Leider ist letzteres ein noch nicht ganz vollkommenes Ersatzmittel des Zelluloids, weil es sehr schwer ist, dicke Platten und gemusterte Waren herzustellen. Bei meinen Versuchen verfolgte ich den besonderen Zweck, die Azetyl-Gruppen in die Nitrozellulose für das Zelluloid einzuschachteln, um das gewöhnliche Zelluloid beständiger zu machen, ohne seine wertvollen Eigenschaften zu schädigen.

Wie Berl und Watson Smith fanden, gibt die Nitrierung der Zellulose mit Gemischen von Salpetersäure und Essigsäureanhydrid nur Nitrate. Die Bildungsgeschwindigkeit der Salpetersäureester ist sicher größer als diejenige der Essigsäureester, und einmal gebildeter Salpetersäureester wird nicht mehr von Essigsäureanhydrid beeinflußt. Bei Zusatz von Schwefelsäure aber wird Salpetersäureester verseift und wird die Nitrogruppe teilweise durch Azetylgruppen ersetzt. — Anderseits geht der azetolytische Abbau der Nitrozellulose ganz glatt, wenn die Nitrozellulose mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid behandelt wird. Endlich wird durch direkte Nitrierung der Azetylzellulose dasselbe Produkt erhalten. Es gibt also drei verschiedene Verfahren, nämlich:

1. Nitrierung der Azetylzellulose,
2. Azetylierung der Nitrozellulose,
3. Einbad-Methode.

1. Nitrierung der Azetylzellulose.

Darstellung der Zellulose-Azetate. Die Zellulose reagiert mit Essigsäure unter Bildung von Zellulose-Azetat und Wasser; so tritt die Reaktion allerdings nicht ohne weiteres ein, sondern muß durch Katalysatoren beschleunigt werden; der Katalysator wirkt bei der Reaktion in der Weise, das entstandene Wasser unschädlich zu machen. Bei meinen Versuchen habe ich konzentrierte Schwefelsäure als Katalysator gebraucht. Nach der Angabe von H. Ost und T. Katayama („Vergleichende Azetylierung von Zellulose usw.", Zeitschrift angew. Chem., Heft 29, 1912), habe ich wie folgt azetyliert:

Je 50 gr Bambusfaser, Verbandwatte, Hydrozellulose nach Girard'schem Verfahren, Tissupapier oder merzerisiertes Baumwollgarn, wurden mit 250 cc. Essigsäureanhydrid, 250 cc. Eisessig und 5 gr konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur behandelt. Die Azetylierungsdauer betrug 5 Stunden für Baumwollfasern, 20 St. für merzer. Baumwollgarn, 24 St. für Watte, 48 St. für Hydrozellulose und 3 Tage für Tissupapier. Dann wurden die Produkte in Wasser gegossen, neutralisiert und getrocknet. Das Produkt soll Triazetat der Formel $C_6H_7O_2(OOC \cdot CH_3)_3$ sein.

Nitrierung: Für das Nitrierungsbad verwandte ich verschiedene Säure-Mischungen wie:

	H_2SO_4	HNO_3	H_2O
1.	65%	17%	18%
2.	67,4	17,6	15,0
3.	69,0	18,0	13,0
4.	71,3	18,7	10,0
5.	76,0	19,0	5,0

Ich fand, daß das Säuregemisch mit mehr als 16% Wasser die Azetylnitrozellulose sehr schnell löst, während das mit 5% Wassergehalt schon ein in Kampfer-Alkohollösung unlösliches Produkt gibt. Am besten war das mit 10%—13% H_2O Menge; hier erhielt ich 112% Ausbeute an Azetylnitrozellulose aus Tissupapier. Verbandwatte, oder garnförmige Rohstoffe und Papier von kurzem Faserstoffe gaben viel weniger Ausbeute, weil sie sehr stark zerkleinert werden.

Die praktische Nitrierung der Azetylzellulose ist ungewöhnlich schwer, weil die Azetylzellulose nach dem Trocknen als ganz feines Pulver oder sehr harte Masse erhalten wird; in dem Nitrierbad gehen daher die Säuren ganz langsam durch und so geht die Nitrierung sehr ungleichförmig vor sich. Solches Produkt enthält immer viel nicht nitrierte Azetylzellulose, und bildet daher keine innige Mischung mit Kampfer-Spirituslösung; daraus hergestellte Zelluloidmasse ent-

hält viele feine, schmutzige, unlösliche Klumpen. Unangenehm ist ihre Unbeständigkeit: der Zersetzungsgrad zeigt nur 1'—30" und 101° C. Diese Unbeständigkeit rührt teilweise von ungenügendem Waschen her, weil die harten Klumpen das gute Eindringen des Waschwassers verhindern.

2. Azetylierung der Nitrozellulose. / Nach meinen Versuchen betr. Löslichkeit der Nitrozellulose für Zelluloidzwecke, wie an anderer Stelle beschrieben wird, liegt der geeignete Stickstoffgehalt zwischen 10 bis 11,8%; die Nitrozellulosen für die Azetylierung sollen etwas mehr Stickstoff enthalten, da sonst durch die Einschiebung der Azetylgruppe ein zu niedriger Stickstoffgehalt resultiert. Das Azetylierungsbad bestand aus 500 c. c. Essigsäureanhydrid und 20 c. c. konz. Schwefelsäure Sp. Gw. 1.84. Ich azetylierte 100 gr. getrocknetes Nitrobaumwollepapier usw. mit 12,42% Stickstoff 1 Stunde lang bei 30° C. In diesem Bad gelatinierte die Nitrozellulose aus Verbandwatte am schnellsten, und gab eine sehr klebrige, farblose, durchsichtige Flüssigkeit. Nitropapier von japanischen „Bast", Fasern wie Mitsumata. Keze und Gampi verlangten ungefähr 2 Stunden für die Azetylierung, und gaben ein braunes, sehr weiches, gallertartiges, doch etwas papierförmiges Produkt. Nitrobaumwollepapier nach 3 Stunden blieb aber nicht so stark gelatinös und hatte noch immer Papierform.

Nach der Azetylierung wurde der Ueberschuß des Säuregemisches mittels Filterpresse von den Fasern entfernt, und die Azetylnitrozellulose in Wasser geworfen, dann in dem nicht laufenden Wasser gut gewaschen, so lang bis alle gallertartige Masse zu Faser oder Papierform wieder zurückgebracht war. Dann wurde gründlich in laufendem Wasser, zuweilen in heißem Wasser gewaschen und zuletzt bei 50—60° C. getrocknet. Die Ausbeute war 169% für Tissupapier. Das Produkt hatte den folgenden Prozentgehalt:

N : 4,8%. (CH_3CO) : 29,7%.

Die letztere Zahl wurde nach den Methoden von Perkin (Proc. of chem. soc. XX. 171.) und Ost, (Zeit. f. ang. Chem. 1906, 993) gewonnen. Nach der Barthelemy'schen Methode („Essai des Acetates de cellulose, par Henri Barthelemy, Le Caoutschouc et la guttapercha. no. 116.) ergibt sich die Formel:

$$C_{12}H_{14}O_{10}\begin{cases}(CH_3CO)_4 \\ (NO_2)_2\end{cases}$$ für Stickstoffgehalt 4,79% und Azetyl 29,45°.

Das Produkt hat teilweise die Eigenschaften wie gewöhnliche Nitrozellulose, die in Kampfer-Spiritusgemisch löslich sind und teilweisen wie Azetylzellulose; letzteres ist sehr wichtig, besonders betr. Unentzündbarkeit. Es verbrennt viel langsamer als gewöhnliche Nitrozellulose, manchmal ist es völlig unentzündbar.

Bei dieser Methode verliert man aber zu viel Reagentien, weil das faserige Material die Reagentien, besonders das teuere Essigsäureanhydrid in ihrer gallertartigen Struktur zurückhält und im Waschwasser anhäuft; dieses Verfahren ist daher nicht sehr wirtschaftlich.

3. Einbad-Verfahren: Wie Eingangs erwähnt, wird die Azetylnitrozellulose auch durch direkte Einführung der Azetyl- und Nitrogruppen zusammen in das Zellulose-Molekül erhalten. Die folgenden verschiedenen Säuregemische habe ich gebraucht:

	H_2SO_4	HNO_3	CH_3COOH	H_2O
1.	63,5	21,5	10,5	4,5
2.	53,0	22,0	21,0	4,0
3.	55,0	23,7	16,9	4,4
4.	62,0	16,5	17,2	4,3
5.	57,5	20,8	17,3	4,4
6.	67,5	11,4	17,0	4,1
7.	71,0	8,8	16,4	3,8

1. Gemisch gibt ein Produkt mit 11,8% N; es hat nicht bemerkbare andere Eigenschaft als gewöhnliche Nitrozellulose.

2. Gemisch gibt ein Produkt mit 7,5% N; es löst sich in Kampferspirituslösung, aber nicht ganz klar; etwas faserige Stoffe bleiben unlöslich.

3. Gemisch gibt ein Produkt mit 9,8% N; es ist ganz gut löslich in Kampferspirituslösung.

4. Gemisch gibt ein Produkt mit 6,9% N; es sieht aus wie Azetylzellulose, verliert schon etwas Faser in dem Bade.

5. Gemisch gibt ein Produkt mit 9,0% N; aber gut löslich.

6. Wie 4., enthält 6,7% N; löst nicht gut, doch mischbar mit gewöhnlicher Zelluloidgelatine.

7. Wie 4. mit 3,9% N; gar nicht mischbar mit Kampferspirituslösung.

Die Ausbeute entspricht natürlich den Zahlen der Gruppen Nitro und Azetyl. Nach der Barthelemy'schen Analysenmethode scheinen die Produkte die folgenden:

	Gruppen (NO_2)	Gruppen (CH_3CO)	Ausbeute
1.	5	1	175
2.	3	3	170
3.	4	2	167
4.	2	4	156
5.	4	2	165
6.	2	4	157
7.	1	5	160

Die Versuche wurden mit je 6 gr Verbandwatte oder Tissupapier in 300 c. c. Säuregemisch angestellt, indem man 1 Stunde lang bei 30° C. behandelte.

Von diesen Stoffen fand ich das Produkt entsprechend der Formel $C_{12}H_{16}O_{10}(NO_2)_4(CH_3CO)_2$ als am günstigsten für Zelluloidzwecke. Das Säuregemisch wird wie folgend zusammengesetzt:

Konz. Schwefelsäure (66° B.)	98	Volumenteile.
„ Salpetersäure (48° B.)	52,5	„
Essigsäureanhydrid	50	„

Es gibt ein Produkt, das der gewöhnlichen Nitrozellulose im Ansehen gleicht, und gerade wie letztere behandelt werden konnte; Zentrifugieren, Waschen, Trocknen erfolgte in gleicher Weise. Das Produkt ist nicht nur in Chloroform, sondern auch in Kampferspirituslösung leicht löslich; mit letzterer gibt es eine höchst klebrige Flüssigkeit, welche auch mit Nitrozellulose-Galetten gut mischbar ist.

4. Schlußfolgerung. Unter den drei verschiedenen Verfahren, ist das sogenannte „Einbad-Verfahren am besten für den praktischen Zweck in einer Zelluloid-Fabrik. Das Produkt ist eine sehr unentzündbare Azetylnitrozellulose; es verbrennt erst, wenn man dieselbe mit der Flamme direkt berührt; dagegen verbrennt es nie durch bloßes Erwärmen. Beim Verbrennen gibt es ungefähr 10—25% Asche zusammen mit ausgeglühter Kohle. Beim Kneten mit Kampferspirituslösung gibt es ein Zelluloid, welches auch schwerer entzündbar ist, daher viel beständiger und sicherer ist als gewöhnliches Zelluloid. Mischt man 10% dieses Produktes zu gewöhnlicher Nitrozellulose-Zelluloidgalette, so wird die letzte schon beständiger und feuersicherer. Zelluloid aus Azetylnitrozellulose kann daher für viel mehr Artikel, besonders für elektrische Zwecke gut gebraucht werden.

Ein analoges Produkt „Formyl-Nitrozellulose" wird bei der Einwirkung der Ameisensäure auf Nitrozellulose gebildet; aber das Produkt ist gar nicht unentzündbar und brennt bald mit grüne Flamme; seine technische Anwendung erfordert noch weitere Untersuchungen.

Der gebleichte Schellack,

seine Herstellung, Untersuchung und Anwendung.

von Dr. Hans Wolff.*)

Als Rohmaterial zur Herstellung des „gebleichten Schellack" dient sowohl der Stocklack, d. i. das erstarrte Sekret, entstanden aus verschiedenen Pflanzen durch den Stich der Lack-Schildlaus (Coccus lacca), wie auch der aus dem Stocklack hergestellte Körnerlack und die Orange-Lacke. Der Stocklack ist tief gefärbt durch einen rot bis rotvioletten Farbstoff; letzterer ist wasserlöslich und kann dem zerkleinerten, von groben Holzartikeln befreiten Stocklack durch Behandlung mit Wasser entzogen werden. Der Farbstoff, von R. E. Schmidt Laccainsäure genannt, soll nach diesem Forscher dem Cochenille-Farbstoff verwandt sein; seine Formel ist nach Schmidt $C_{16}H_{20}O_8$. Neuere Forschungen indessen, die O. Dimroth und S. Goldschmidt anstellten, machen nach diesen Autoren die Formel $C_{30}H_{40}O_8$ wahrscheinlicher. Aber auch nach diesen neueren Forschungen bleibt die Konstitution der Laccainsäure ungeklärt. — Der vom wasserlöslichen Farbstoff befreite zerstoßene Stocklack führt den Namen „Körnerlack". Er wird weiter von Beimengungen mechanisch gereinigt, indem er mittels einer eigentümlichen Technik geschmolzen und durch Baumwollgewebe gepreßt wird. Der so gereinigte (und dabei in Blattform übergeführte) Lack heißt je nach seiner Farbe brauner, blonder, Orange-Schellack" usw. Gewisse Sorten führen den Namen TN und andere die Bezeichnung Lemon-Schellack.

Alle diese Sorten, vom Körnerlack bis zu dem hellsten Lemon-Schellack (der feinsten Marke) erhalten ihre Färbung durch einen neben der Laccainsäure im Stocklack enthaltenen Farbstoff, den Tschirsch eingehend untersucht hat. Tschirsch schreibt diesem, von ihm Erythrolaccin genannten Farbstoff die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ zu und hält ihn für ein Tri- oder Tetraoxymethylanthrachinon, ohne jedoch einen sicheren Beweis dafür erbringen zu können. Das Erythrolaccin krystallisiert nach Tschirsch aus wäßrigem Alkohol in goldgelben Blättchen rhomboedrischer Gestalt, die bei 100° Krystallwasser verlieren, dabei eine rote Farbe annehmen, die bei steigender Temperatur allmählich in Violett übergeht.

Eine völlige Aufklärung der Konstitution der beiden Farbstoffe des Stocklackes, der Laccainsäure und des Erythrolaccins, wäre sehr erwünscht und könnte unter Umständen größere technische Bedeutung insofern gewinnen, als mit dieser Kenntnis sich möglicherweise Bleichmethoden ersinnen ließen, die den heutigen — in mancher Weise mangelhaften — überlegen wären.

Die Bleichverfahren lassen sich in 2 Klassen einteilen.

1 Die physikalischen, bei denen die Farbstoffe aus dem Lacke gelöst oder aus der Lösung des Schellacks durch Adsorption entfernt werden.

2. Die chemischen Methoden, die den Farbstoff durch chemische Veränderungen bleichen.

Von den physikalischen Verfahren ist das bekannteste und älteste das ursprünglich von Elsner angegebene. Nach diesen werden alkoholische Schellacklösungen mit Knochenkohle behandelt, die vorher einer Reinigung mit Salzsäure unterzogen wurde. Praktische Bedeutung hat diese Methode allerdings kaum; die Bleichwirkung ist eine geringe, wenn nicht große Mengen Schellack zugleich mit dem Farbstoff adsorbiert werden und so große Verluste entstehen. — Nach nicht publizierten Untersuchungen, die Verfasser vor mehreren Jahren angestellt hat, wird überhaupt der Farbstoff wahrscheinlich nicht direkt von der Kohle adsorbiert, sondern zunächst Harzsubstanz, die einen Teil des Farbstoffes mitreißt. Der mit Alkohol der Kohle entzogene Schellack war meist in demselben Verhältnis dunkler, als der „gebleichte" heller war als das Ausgangsprodukt. Bessere Wirkung wurde bei diesen Versuchen durch Sonnenlichtbestrahlung oder Uviollichtbehandlung der mit Kohle versetzten Schellacklösung erzielt. Aber auch hier waren die Adsorptionverluste so groß, bezw. wäre die Wiedergewinnung mit so großen Unkosten verknüpft gewesen, daß auf diesem Wege eine rationelle Bleichung im großen ausgeschlossen erscheint.

Außer diesen Knochenkohle-Verfahren existiert noch ein Verfahren von Felix Daum (D. R.-P. 205742 kl. 22h vom 1. März 1907), nach dem die Farbstoffe mittels Fetten dem Schellack entzogen werden sollen. Fette in heißer wässeriger Emulsion werden dem Schellack einverleibt und dann mit solchen Lösungsmitteln (z. B. Petroläther) entfernt, die den Schellack ungelöst lassen und das Fett und mit ihm die Farbstoffe lösen. Ob wirklich der ganze Farbstoff oder auch nur ein sehr erheblicher Teil auf diesem Wege dem Lack entzogen werden kann, erscheint dem Verfasser nach einigen Versuchen etwas zweifelhaft. Das Verfahren dürfte mehr eine Aufhellung als eine Bleichung im üblichen Sinne bewirken.

Die chemischen Bleichverfahren beruhen samt und sonders auf der Einwirkung von Chlor oder unterchlorigsauren Salze auf den Lack, der leider bei diesem Verfahren mit verändert und teilweise in seinen Eigenschaften geschädigt wird. Trotzdem sind diese Verfahren die einzigen, die wirklich praktische Bedeutung in großem Umfange erlangt haben und mit denen der „gebleichte Schellack" des Handels hergestellt wird.

Der Schellack, sei es nun Stock-, Körner- oder ein brauner bezw. Orangelack, wird bei diesen Verfahren in Soda- (oder Pottasche) lösung gelöst und mit unterchlorigsaurem Natron versetzt, das durch Umsetzung aus Chlorkalk und Soda frisch hergestellt wurde. Die Bleichung wird nach einigen Verfahren bei alkalischer, nach anderen bei neutraler oder schwachsaurer Reaktion zu Ende geführt. Nach Beendung wird der gebleichte Schellack ausgefällt und einer näher zu beschreibenden mechanischen Bearbeitung unterworfen.

Einige Rezepte für Bleichverfahren:

Verfahren von Wittstein: 0,5 Gew.-Teile Chlorkalk werden in 2 Teilen Wasser verteilt und mit einer Lösung von 0,5 Teilen Pottasche in 1,5 Teilen Wasser solange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Zu der filtrierten Lösung wird nach und nach eine Lösung von 0,5 Teilen blondem Schellack in 2 Teilen 90%igen Alkohol gegeben. Nach halbstündigem Stehen wird das gebleichte Harz mit Salzsäure ausgefällt und mit Wasser die Säure ausgewaschen. Dies Verfahren dürfte wegen der Anwendung des teuren Alkohol kaum noch praktische Bedeutung haben.

Das Verfahren von Eder weicht von dem Wittsteinschen, abgesehen von der hier vermiedenen Verwendung des Alkohols dadurch ab, daß in neutraler Lösung gebleicht wird. Der Schellack wird in Sodalösung gelöst (etwa 2 Teile Soda in 100 Wasser auf 5 Teile Schellack; diese Schellacklösung wird mit einer (ähnlich wie oben hergestellten) Lösung von unterchlorigsaurem Kali (oder Natron) versetzt und dann Salzsäure solange zugegeben, bis von dem dabei ausfallenden Schellack beim Umrühren ein wenig nicht mehr gelöst wird. Dann wird zur Beendigung der Bleichung längere Zeit stehen gelassen und endlich mit Salzsäure das gebleichte Produkt ausgefüllt.

*) Aus dem Friedrichstädtischen öffentl. chem. Laboratorium (vorm. Dr. Herzfeld) Berlin NW. 6.

Es kommt vor, daß chlorhaltige verdünnte Säure beim Auswaschen zurückbleibt. Das Chlor übt dann sowohl auf die Qualität des gebleichten Schellack wie auch auf dessen Alkohollöslichkeit — von der noch zu sprechen sein wird — einen ungünstigen Einfluß aus. Deshalb setzt Sauerwein bei seinem Verfahren vor dem Aussäuern der alkalischen entfärbten Schellacklösung schwefligsaures Natron zu, um den Einfluß des Chlors zu paralysieren. Im übrigen verfährt er ähnlich wie Eder: Der in Sodalösung (2 und 12 Teile Wasser) gelöste Schellack (5) wird mit unterchlorigsaurem Natron vermischt (6 Teile Chlorkalk mit Soda ausgefällt und mit Wasser auf 120 Teile gebracht). Dazu kommt Salzsäure, solange sich der entstehende Niederschlag noch auflöst (ein etwa ungelöst verbleibender Rest wird mit einer gerade ausreichenden kleinen Menge Soda gelöst). Diese Mischung wird 1—2 Tage dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, dann filtriert, schwefligsaures Natron, endlich Salzsäure, zur Fällung zugesetzt. Statt der Salzsäure werden auch Schwefelsäure und Essigsäure zum Fällen benutzt. Die Anwendung der ersteren bringt immerhin die Gefahr mit sich, daß bei nicht völligem Auswaschen der Schwefelsäure der Schellack besonders beim Erwärmen (namentlich auch unter gleichzeitiger Sonnenbestrahlung) sich leicht verfärbt. Das Fällen mit Essigsäure ist jedenfalls vorzuziehen, verteuert aber die Prozedur nicht unerheblich.

Statt mit unterchlorigsaurem Natron werden Schellacklösungen vereinzelt auch durch Einleiten von Chlorgas gebleicht. Diese Methode ist kürzlich rationeller gestaltet durch Richard von Grätzel (Dessau), nach dessen Verfahren (D. R.-P. 39164) das Chlorgas durch indifferente Gase oder Dämpfe (z. B. Luft oder Wasserdampf) stark verdünnt wird (z. B. mit der 10fachen Menge Luft); dadurch soll eine gleichmäßigere Einwirkung und bessere Ausnutzung des Chlors gewährleistet werden.

Endlich ist auch vorgeschlagen worden, eine alkoholische Schellacklösung in Chlorwasser einzugießen; ein Verfahren, das wohl teuer, aber kaum technisch wertvoller ist als die übrigen.

Der ausgefällte gebleichte Schellack wird, wie bereits bemerkt, einer mechanischen Bearbeitung unterworfen, indem er in warmes Wasser gebracht und, darin weich geworden, zu einer zusammenhängenden Masse geknetet wird. Diese Masse wird dann noch weich in Strähnen ausgezogen (sei es in der Hand oder maschinell in einem Walzwerk) und dann gewöhnlich durch Einrollen oder auch indem die Enden zusammengelegt, festgehalten und die Biegungsstelle tordiert wird zu sogenannten „Puppen" oder Zöpfen geformt. Dem Wasser, in dem der Schellack geknetet und ausgezogen wird, wird auch bisweilen etwas schweflige Säure zugesetzt, wodurch die Oberfläche härter und gegen Lichtwirkung widerstandsfähiger werden soll.

Auch nach dem Kneten wird der Schellack noch mit schwefliger Säure (durch 2—4tägiges Einlegen in deren wässerige Lösung) zu dem gleichen Zwecke behandelt. Solche Schellacke sollen Temperaturen bis zu 32° C aushalten können, ohne zu erweichen.

Sollen klarlösliche Schellacke hergestellt werden, so wird aus den Sodalösungen des Stocklacks etc. vor dem Bleichen das sich oben absetzende Wachs abgeschöpft, oder auch die Lösungen filtriert — dies auch bei den mit Alkohol arbeitenden Verfahren. Das in Alkohol unlösliche sogenannte Schellackwachs wird hierdurch beseitigt, so daß nur noch alkohollösliche Bestandteile in dem gebleichten Schellack zugegen sind.

Der gebleichte Schellack enthält, wie dies nach den geschilderten Herstellungsweisen ohne weiteres verständlich ist, noch große Mengen Wasser, die selbst durch starkes Pressen nicht vollständig zu entfernen sind. Handelsüblicher gebleichter Schellack enthält etwa 15 bis 20% Wasser, vielfach auch noch mehr. Mengen von 30% und darüber, wie ich sie bisweilen feststellen konnte, sind entschieden zu beanstanden. Schellacke mit 10% Wasser und weniger fühlen sich vollkommen trocken an und bei einem Wassergehalt von 5% abwärts ist der Schellack staubtrocken. Die großen Wassergehalte lassen es auch erklären, daß der gebleichte Schellack billiger ist als manche Sorten ungebleichten Harzes.

Eine Zeitlang wurde (ob auch jetzt noch, habe ich nicht in Erfahrung bringen können) von Firmen Schellack zum unentgeltlichen Bleichen angenommen und ein größeres Gewicht abgeliefert, als eingesandt war. Der bekannte Lackkenner Andés wollte daraus schließen, daß der Schellack mit billigen Harzen verfälscht wurde. Das braucht aber nicht der Fall gewesen zu sein, wie folgende Ueberlegung zeigt: Enthielt der gebleichte Schellack 30% Wasser (er kann auch mehr enthalten, ohne daß dies der „Puppe" äußerlich anzumerken ist), so konnte man aus 100 kg Rohmaterial 143 kg gebleichten Lackes herstellen. Rechnet man mit 10% Verlust, so bleiben 129 kg. Bei Abgabe von 116 kg hatte man also 10% des Schellacks gewissermaßen als „Naturalien-Bezahlung" zurückbehalten; zu Zeiten ein recht anständiges Honorar für das Bleichen.

Die Eigenschaften der gebleichten Schellacke. Beim Bleichen verändert sich der Schellack, ohne daß seine analytischen Kennzeichen sich wesentlich verändern, in seinen für die Praxis wichtigen Eigenschaften recht bedeutend zu seinen Ungunsten.

Zunächst leidet mehr oder weniger bei allen chemischen (den eigentlichen) Bleichverfahren die Elastizität, deren bedeutende Höhe dem Schellack nicht zuletzt seinen hohen Wert verleiht. Weiter leidet meistens die Härte, wenn auch in geringerem Grade. Dann ist aber das Reaktionsprodukt nicht unveränderlich, sondern es verliert ohne äußere Veränderung allmählich seine Löslichkeit im Alkohol. Die Ursache hierfür ist noch nicht eruiert; ihre Entdeckung und bequeme Methoden zur Vermeidung der Löslichkeitsabnahme wäre ein dankbares Feld für Erfinder. Vorgeschlagen sind schon hier und da verschiedene Mittel. So wird — nach meinen Erfahrungen mit Recht — Aufbewahrung unter Wasser empfohlen. In der Tat wird durch diese Methode die Löslichkeit sehr lange Zeit unverändert erhalten. Entgegengesetzt von manchen Literaturangaben habe ich aber bei vielen Sorten auch bei der Aufbewahrung in Wasser eine — wenn auch stark verzögerte — Abnahme der Alkohollöslichkeit wahrgenommen.

Anderseits werden grade die wässrigen Einschlüsse des Schellacks[1]) verantwortlich gemacht für die Veränderung. Fel. Daum entfernt diese Einschlüsse in einem durch D. R. P. 206144 (1907) geschützten Verfahren, zum Zwecke, eine dauernde Spritlöslichkeit zu erreichen, indem er den Schellack in kleinen Mengen von Lösungsmitteln (z. B. Alkohol) in dickflüssige Form bringt und dann vollständig trocknet. Gegen die Theorie der Wirkung der wässrigen Einschlüsse als einzige Ursache spricht aber wiederum der Umstand, daß gepulverter und völlig getrockneter Schellack verhältnismäßig rasch unlöslich zu werden pflegt.

Es sei noch erwähnt, daß nach J. C. Umney[2]) wachsfreier mit Salzsäure gefällter Schellack sich lange hält, daß trüblöslicher, wenn er mit Schwefelsäure gefällt wurde, leicht seine Löslichkeit einbüßt.

[1]) Nach meiner Ansicht nicht zu Unrecht, wenigstens soweit sie Säurereste enthalten. Vielleicht kann man die Wirkung der Aufbewahrung unter Wasser mit der Annahme erklären, daß die Säurereste kein Aufbewahren (durch den stets porösen Schellack diffundierend) so stark verdünnt werden, daß sie wirkungslos bleiben.

[2]) Pharmaceutical-Journ. 1905.

Konstanten, Variablen und Untersuchungen des gebleichten Schellack.

Die chemischen Daten des gebleichten Schellacks und sein physikalisches Verhalten weichen bis auf die genannten Punkte wenig von denen anderer Schellacksorten ab; sie sind nach meiner Erfahrung sogar im allgemeinen weniger schwankend als bei diesen. Folgende Werte kann man ungefähr als Grenzwerte ansehen.

Säurezahl:	40— 65;	meist um 60.
Verseifungszahl:	200—250;	„ „ 220.
Esterzahl:	140—190;	„ „ 160.
Jodzahl (nach Wys):	4— 10;	gelegentl. geringer als 4.

In Petroläther lösen sich bei „klarlöslichem Schellack" (s. o.) nur sehr geringe Mengen, selten mehr als 0,5 Proz.; bei trüblöslichem (Schellackwachs noch enthaltendem) werden 1—2 Proz., bisweilen bis zu 5 Proz. gefunden. (Letztere sind aber Ausnahmen; viele solcher Angaben in der Litteratur sind wohl auf die Verwendung verfälschten Ausgangsmaterials zurückzuführen).

Im Aether lösen sich im allgemeinen zwischen 12,5 und 13,5. (Die Löslichkeits-Grenzen von 65 gebleichten Schellacken die ich untersuchte waren 11,5 und 14,5.)

Nach kürzlich von mir mitgeteilten Untersuchungen wird man wahrscheinlich auch die Benzolextraktzahl aus dem vorher mit Petroläther und Aether ausgezogenen Schellack zur Untersuchung heranziehen können, die ich von auffallender Konstanz fand, nämlich meistens zwischen 4,3 und 4,6 Proz., doch bedarf das erst einer weitergehenden Prüfung.

(Schluß folgt.)

Tabelle über die patentierten Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung von Linoleum.

Zusammengestellt von Dr. Kausch-Berlin.

Unter Linoleum versteht man die als Bodenbelag usw. heutzutage vielfach verwendeten Kunstprodukte, die aus starkfädigen Jutegeweben bestehen, auf deren Oberseite Gemische von oxydiertem Leinöl (Linoxyn), Korkmehl und Harzen aufgebracht sind, während ihre Unterseiten mit Farblack überzogen sind. Mosaiklinoleum (Inlaidlinoleum) wird auch hergestellt durch Aneinanderreihen verschieden gefärbter und gestalteter Deckmassestücke und Befestigen dieser auf den Geweben.

Die einzelnen Operationen bei der Herstellung von Linoleum sind:

1. Oxydieren des Leinöls.
2. Zermahlen des Korkes.
3. Mischen des oxydierten Leinöls mit der Korkmasse.
4. Aufbringen und Aufpressen der Deckmasse auf das Gewebe.
5. Trocknen der erhaltenen Produkte und ev. Bedrucken.

Im folgenden ist eine Tabelle über die patentierten Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung von Linoleum gegeben.

1. Chemischer Teil:

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
F. Walton, J. H. Kidd und J. C. Mathar.	Brit. Patent Nr. 3210/1863. 2340/1864 und 768/1865	Gewebe werden mit einem Gemisch von oxydiertem Leinöl (Kautschuk) und Kork- oder Holzmehl bedeckt = Linoleum.
J. Charles und C. Taylor.	Brit. Patent Nr. 1738/1871	Leinöl wird mit kaustischem Kalk und Borax oder Natriummanganat gekocht, mit Korkmehl gemischt und auf Gewebe aufgebracht = Linoleum.
B. W. Wells.	Brit. Patent Nr. 1988/1872	Holz- oder Korkmehl wird mit Kreide, Ocker, venetianischem Rot oder einem anderen Farbstoff und Wasser zu einer Paste vermischt, gekochtes Oel hinzugesetzt und das Ganze auf Gewebe aufgebracht = Linoleum.
C. Taylor.	Brit. Patent Nr. 1309/1876	Baumwollsamenölpech oder dgl. wird mit gekochtem Leinöl, gemahlenem Kork und Mangansulfat gemischt auf ein Gewebe aufgepreßt, ev. erhitzt und schließlich bedruckt = Linoleum.
Frederick Walton in Twickenhan.	D. R.-Patent Nr. 725 (17. VII. 1877)	Auf Papier oder ein Gewebe wird mittels Walzen ein Gemisch von oxydiertem Leinöl, Kauri-Gummi (Dammar) Sikkativstoffen und Holzfaser oder Korkmehl aufgewalzt und dann wird mittels einer Bossieroberfläche ein bossiertes Muster darauf angebracht = Linoleum für Wanddekoration.
A. M. Clark.	Brit. Patent Nr. 2341/1879	Die Masse, die die Fasern der Kokosnußschalen umgibt wird bei der Herstellung von Linoleum verwendet.
K. Schwammkrug in Saalfeld a. S.	D. R.-Patent Nr. 11 464 (27. I. 1880)	Straffgespanntes Leinen wird mit einem Firnis aus Kolophonium und Leinölfirnis bearbeitet und dann allmählich Korkmaterial aufgesiebt = Korkteppich (Linoleum).
F. Walton in Twickenham (Engl.).	D. R.-Patent Nr. 12 908 (17. VI. 80)	Ein Gewebe wird mittels oxydierten Oelkittes (Kitt, Ocker, Mennige, Harz, Paraffin; der Kitt = Oxydiertes Oel, Harz, Neuseeländischer Gummi) mit Papier verbunden = Linoleumteppiche.
J. F. Phillips.	Brit. Patent Nr. 5030/1883	Gereinigte Torffasern finden bei der Linoleumfabrikation Verwendung.
J. B. Barton in Neukölln-Berlin.	D. R.-Patent Nr. 30 776 (15. VIII. 84)	Die in kleine Stückchen zerrissene Masse aus Korkmehl und oxydiertem Leinöl wird vor ihrem Aufbringen auf das Gewebe zwischen zwei Walzen hindurchgeschickt, wodurch Streifen, die gemischt werden, gebildet werden = Korkteppiche (Linoleum).
J. Trotter.	Brit. Patent Nr. 6513/1886	Das gekochte Oel für die Linoleumfabrikation wird mit Palmölpech oder dgl. gemischt.
J. H. Wilson.	Brit. Patent Nr. 12 532/1886	Gepulverte Rinde der Bauhinia Vahlin-Pflanze wird bei der Linoleumfabrikation verwendet.
G. Seagrave.	Brit. Patent Nr. 14 039/1886	Das fertige Linoleum wird in Räumen, die mit einem Gemisch von Sauerstoff und erhitzter Luft angefüllt sind, getrocknet.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
H. Berkely.	Brit. Patent Nr. 9006/1888	Ein Gemisch von Holzteer, Fichten- oder Harzöl, oxydiertem Leinöl, Kauri- oder einem anderen Gummi und Korkmehl wird zur Herstellung von Linoleum verwendet.
G. H. Powell.	Brit. Patent Nr. 20 704/1 89	Mit einem Gemisch von Korkmehl und gekochtem Leinöl bedecktes Gewebe wird zwischen erhitzte Walzen hindurchgeschickt = Linoleum.
F. Walton.	Brit. Patent Nr. 12 000/1890	Vegetabilische Oele (Leinöl) werden durch Hindurchleiten von Luft in der Wärme getrocknet und oxydiert = Produkte für die Linoleumfabrikation.
F. Walton.	Brit. Patent Nr. 14 829/1890	Kork wird mit kochendem, mit Salpetersäure angesäuertem Wasser behandelt, gewaschen und dann mit Chlorkalk und Schwefelsäure gebleicht = Material für die Linoleumfabrikation.
Dr. G. Schüler in Stettin.	D. R.-Patent Nr. 58 318 (13. VI. 90), Brit. Patent Nr. 15 170/1890	Beimischung von Sauerstoff bei erhöhter Temperatur abgebenden Stoffen (Chlorkalk, Chromsäure, Superoxyde) werden dem Leinöl zugesetzt und dann das Linoleum erhitzt = Schnelltrocknendes Linoleum.
H. W. Godfrey, Ch. F. Leake und Ch. E. Lucas in Staines.	D. R.-Patent Nr. 64 422 (13. VIII. 91)	Geadertes Linoleum wird in der Weise hergestellt, daß während der Erzeugung plastische, verschieden gefärbte Deckmasse in Form von Fäden oder Fasern auf die Grundmasse aufgestreut werden und schließlich das Ganze zusammengepreßt wird.
Walter Ward in Halifax (York).	Brit. Patent Nr. 19 113/1891	Gefärbter Kork wird zur Linoleumfabrikation verwendet.
Frank Reddaway in Pendleton (Lancaster)	Brit. Patent Nr. 10634/1892	Leinöl oder dgl. wird bis zum Vis oswerden gekocht, mit gemahlenem Kork vermischt und das Ganze auf ein Gewebe aufgebracht = Linoleum.
Archibald Campbell in Thornton Fifeshira.	Brit. Patent Nr. 23 325/1892	Gemahlener Torf oder dgl. wird zur Linoleumfabrikation an Stelle von Kork verwendet.
James Frederick Coates in Manchester.	Brit. Patent Nr. 15 357/1893	Linoleum wird bedruckt mit Hilfe einer eine Paraffin-, Wachs- oder dgl. Oberfläche aufweisenden Walze, in die das Muster eingraviert ist.
J. E. Bedford u Ch. Samuel Bedford in Leeds (York).	Brit. Patent Nr. 29 656/1897	Ein Gemisch von Harzöl und gekochtem Leinöl wird zur Linoleumfabrikation verwendet.
Dr. J. Hertkorn in Berlin.	D. R.-Patent Nr. 100 917 (21. V. 97) und 101 838 (1. II. 98), Brit. Patent Nr. 7242/1898	Die trocknenden Oele oder deren Fettsäuren ev. gemischt mit Leinöl oder dgl. werden für sich und in Mischung mit Holzmehl einem kalten oder heißen Luft- oder Gasstrom ausgesetzt und auf Linoleum verarbeitet.
John Snowdon in Lowes Wherf Millwall (London).	Brit. Patent Nr. 27 606/1898	Man bringt auf ein Gewebe ein Gemisch von Ton, Asbestpulver, Korkpulver, Ammonsulfat, Ocker und Linoleumzement auf = Feuersicheres Linoleum.
J. E. Bedford und Ch. S. Bedford in Leeds.	Brit. Patent Nr. 7315/1899	Auf einen porösen Stoff wird Linoleummasse aufgebracht, bedruckt, gepreßt, erhitzt und nochmals stark gepreßt = Linoleum (Inlaid).
Heinrich Bremer in Bremen.	Brit. Patent Nr. 11 425/1899	Zerkleinerte Korkabfälle (Flaschenkorke) werden zur Linoleumfabrikation verwendet.
Bremer Linoleumwerke Delmenhorst	Brit. Patent Nr. 21 340/1899	An Stelle von Korkpulver wird Holzmehl bei der Linoleumfabrikation verwendet.
J. S. Ammundsen und E. A. Rasmussen in Kopenhagen.	Brit. Patent Nr. 11 526/1900	Ein Gemisch von Harz, einem vegetabilischen Oel und Kasein wird zur Linoleumfabrikation verwendet.
Karl Klic in Wien und Dr. O. Poppe in Neukölln-Berlin.	D. R.-Patent Nr. 127 830 (14. VII. 1900)	Die zu beliebiger Form zerschnittenen oder gemalenen Linoleumstücke werden mittels einer Linoleumzementmasse miteinander verbunden = Linoleummosaik.
Karl Klic in Wien und Dr. Oskar Poppe in Neukölln-Berlin.	Brit. Patent Nr. 16 069/1900, amerik. Patent Nr. 692 677, österr. Patent Nr. 4954	Man vereinigt Stücke von Linoleum mit Hilfe einer Lösung von Linoleumzement in Terpentin, Alkohol, Benzol, Petroleum, Schwefelkohlenstoff oder dgl. = Linoleum (Inlaid).
M. G. Peters und J. A. Shepherd in Glasgow.	Brit. Patent Nr. 267/1902, franz. Patent Nr. 324 885	Man verwendet Kreide, Tragasolgummi, getrocknetes Leinöl und Trockenmittel bei der Linoleumfabrikation.
Dr. A. Kronstein in Karlsruhe.	D. R.-Patent Nr 180 621 (15. XI. 01), brit. Patent Nr. 26 371/1902	Geronnenes Holzöl oder Gemische von Holzöl mit anderen trocknenden Oelen werden mit Kork gemischt und durch heiße Walzen auf eine Unterlage aufgebracht = Alkaliwiderstandsfähiges Linoleum.
Ferdinand Horst in Maximilansau a. Rh.	Brit. Patent Nr. 18 714/1903	Man vereinigt zwei Lagen von Linoleum verschiedener Art miteinander = Doppel-Linoleum.
L. W. Smith in Kalkutta.	Brit. Patent Nr. 6371/1905	Gemisch von gepulverter Rinde der Sola-Pflanze mit trocknendem Oel bei der Linoleumfabrikation verwendet.
E. Porten in Stöckheim b. Köln.	D. R.-Patent Nr. 185 182 (2. XI. 05)	Die Linoxyn- oder Harzmasse wird mit einem aus dem Mark oder den Stengeln der Helianthuspflanzen gewonnenen Mehl auf eine Linoleumdeckmasse verarbeitet.
Dr. A. Kronstein in Karlsruhe i. B.	D. R.-Patent Nr. 204 398 (28. XII. 06)	Trocknende Oele (außer Holzöl) werden im Vakuum durch fraktionierte Destillation von ihren festen Fetten befreit, das so gewonnene Dicköl wird durch Erhitzen zum Erstarren gebracht und in üblicher Weise auf Linoleum verarbeitet.
E. Ch. R. Marks in London Rheinische Linoleumwerke Bedburg A.-G.	Brit. Patent Nr. 2436/1906, franz. Patent Nr. 363 253	Körnige Linoleummasse wird mit Mehl vermahlen = Masse für die Linoleumfabrikation.
G. A. Barbieri in Ferrara, E. Finzi u. Marco Locatelli in Ferrara.	Brit. Patent Nr. 20 282/1907, österr. Patent Nr. 36 929, franz. Patent Nr. 385 410	Hanfstengelmehl wird zur Fabrikation von Linoleum verwendet.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
F. Fritz in Bremen.	D. R.-Patent Nr. 225 681 (9. X. 08)	Zum Färben der Linoleumdeckmasse werden die öl- oder harzsauren Salze basischer organischer Farbstoffe verwendet.
C. G. E. Werner in Bremen.	D. R.-Patent Nr. 229 056 (7. I. 08)	Der Linoleummasse wird künstlich hergestellte kohlensaure Magnesia zugesetzt = schwer brennbares Linoleum.
Dr. A. Genthe in Goslar a. H.	Brit. Patent Nr. 1990/1909	Linoxyn wird mit Leinöl (5—20%) verknetet und so eine gequollene Masse oder kolloidale Lösung für die Linoleumfabrikation gewonnen.
Dr. K. J. Polöny in Kloster-Neuburg (Nieder-Oest.).	D. R.-Patent Nr. 235 258 (2. II. 10)	Als Füllstoff werden bei der Linoleumfabrikation entkörnte Maiskolben und ev. noch die Maisstauden und Wurzeln nach entsprechender Vermahlung verwendet.
Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst. Reis- und Handels-Akt.-Ges. in Bremen.	Brit. Patent Nr. 26 959/1911 Schweiz. Patent Nr. 57 751	Man mischt gemahlene Reisschalen mit Linoleumzement und Farbstoff für die Herstellung von Linoleum.
J. Crawford Lyon in Baltimore.	Amerik. Patent Nr. 500 812	Man bringt auf beide Seiten eines Gewebes je eine Linoleumschicht, erhitzt das Ganze und trocknet es, worauf man die Außenseite des Produkts bemalt.
A. Mayke und F. Langheinrich in Kottbus.	Amerik. Patent Nr. 644 827, österr. Patent Nr. 1694	Man preßt Holzmehl oder dgl. in eine Masse, schneidet daraus Teilchen, die mit dem Oel imprägniert werden, worauf das Oel leicht oxydiert wird.
W. D. Snow in Philadelphia.	Amerik. Patent Nr. 911 340	Getreidestengel oder dgl., oxydiertes Leinöl, Ton, Bleioxyd und Ocker werden gemischt und auf Linoleum verarbeitet.
W. D. Snow in Philadelphia.	Amerik. Patent Nr. 911 341	Zerkleinertes Leder und oxydiertes Leinöl werden auf Linoleum verarbeitet.
W. D. Snow und David L. Snow in Philadelphia.	Amerik. Patent Nr. 948 189	Oxydiertes Leinöl, Magnesia und Asbest werden auf Linoleum verarbeitet.
P. Blaubach in Bremen.	Amerik. Patent Nr. 948 572	Man mischt gemahlenen Kork, Farbstoff, gekochtes Leinöl, Harz und Kauri, preßt die Masse auf ein Fasermaterial, zerkleinert das Ganze zu einer körnigen Masse und preßt diese auf Canevas = Linoleum.
B. S. Summers in Port Huron (Michigan).	Amerik. Patent Nr. 965 344	Die holzigen Teile von Flachsstroh werden gemahlen, geröstet, mit Oelzement gemischt und auf Linoleum verarbeitet.
A. Sommer in Siegen i. W.	Oesterr. Patent Nr. 25 933	Glasmehl, Bimssteinmehl und die Bestandteile des Wandtafellackes werden der üblichen Linoleummasse zugesetzt, sodann wird die Masse in üblicher Weise fertiggestellt = Einfarbiges Linoleum für Schreibtafeln.
Società del Linoleum.	Franz. Patent Nr. 382 279	Man setzt der Linoleummasse Stoffe zu, die beim Entzünden der Masse die Verbrennung hindernde Gase (Kohlensäure) entwickeln = Feuersicheres Linoleum.

2. Mechanischer Teil:

1. Verfahren bezw. Vorrichtungen zur Herstellung von Linoleum aus gekörnter Deckmasse. (Lediglich Deutsche Patente).

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
Berthold Kunz in München.	D. R.-Patent Nr. 46 843 (31. VII. 1888)	Zwei- oder mehrfarbig gemusterte Linoleum- oder dgl. Platten werden dadurch hergestellt, daß auf einer glatten Fläche oder Unterlage zuerst das Muster oder die Zeichnung aus der entsprechend gefärbten Linoleummasse und dann darüber die entsprechend anders gefärbte Linoleummasse derart gepreßt wird, daß nach dem Abnehmen der dadurch gebildeten Platte von der glatten Fläche die zuerst aufgetragene Masse eine Einlage in die zuletzt aufgetragene bildet. Maschine zur Ausführung dieses Verfahrens.
J. Brunswick Barton in Manchester (Engl.)	D. R.-Patent Nr. 58 067 (6. II. 91)	Linoleum mit durchgehendem Granitmuster wird dadurch hergestellt, daß die Deckmasse zur Vermeidung des streifenförmigen Ausziehens ihrer körnigen Bestandteile zwischen dem Grundgewebe und einem Anlagegewebe festgepreßt wird, das die körnige Struktur der Deckmasse aufrecht erhält, und vor dem Glattwalzen abgehoben wird.
A. Sidney Oetzmann und S. John Narracott in Castle Hill, Ealing (Middlesex, Engl.)	D. R.-Patent Nr. 66 814 (1. IV. 92)	Maschine zur Herstellung von Linoleummosaik, bei der die in körniger Form verwendete Deckmasse in Behältern untergebracht ist, aus denen sie mit Hilfe von auf ihrem Umfang mit geeigneten Aussparungen versehenen Walzen in Kanäle geleitet wird, die sie in den Bereich von Preßstempeln bringen, die das Auftragen der Deckmasse auf das Grundgewebe bewirken. Ausführungsform der Maschine.
A. S. Oetzmann in London und S. J. Narracott in Ealing (Middlesex, Engl.)	D. R.-Patent Nr. 72 687 (25. XI. 92)	Maschine zur Herstellung von Linoleummosaik, bei der das Auftragen der in gekörnter Form verwendeten Deckmasse auf das Grundgewebe mit Hilfe von mit Preßstempeln ausgestatteten Formen in der Weise erfolgt, daß diese Formen, nachdem die die Deckmasse enthaltenden Behälter unter diese gebracht worden sind, in die Deckmasse eingesenkt werden, die Preßstempel dann die in die Formen eingetretene Deckmasse zu Platten umformen, letztere beim Hochgehen der Formen und Stempel mitgenommen und nach Entfernung der Materialbehälter beim Wiederabwärtsgehen der Formen und Stempel auf den Grundstoff abgelegt werden.

(Fortsetzung folgt.)

Azetylzellulosen.

Herstellung, Eigenschaften und Verwendung.

Von L. Clément und C. Rivière, Ingenieur-Chemiker, übersetzt nach der Veröffentlichung in Comptes rendus 1913 und mit Anmerkungen versehen von Dr. Walter Vieweg.

Einleitung.

Die Industrien der Zelluloseester haben infolge deren mannigfaltiger Anwendbarkeit eine bedeutende Entwicklung genommen.

Augenblicklich haben sich zwei Zelluloseester einen Platz auf dem Markte erobert: Am längsten bekannt ist Nitrozellulose, das neuere Produkt ist Azetatzellulose, die man auch Azetozellulose, Azetylzellulose oder Azetat der Zellulose nennt. Andere Produkte, wie das Formiat der Zellulose haben augenblicklich nur ein wissenschaftliches Interesse.

Lange Zeit hindurch hat man nur Nitrozellulose verarbeitet, doch ist mit derselben wegen der Explosivität eine stete Gefahr verbunden.

Bei der Verwendung der Schießbaumwolle bezw. des rauchlosen Pulvers liegt das natürlich im Wesen der Sache. In vielen anderen Fällen, z. B. bei Zelluloid, Kinematographenfilms, photographischen Papieren, Kunstseide, Kunstleder usw. ist es erstaunlich, daß ein so gefährlicher Körper, wie die Nitrozellulose soviele praktische Anwendungen gefunden hat und das Ausgangsmaterial einer großen Reihe von Gegenständen darstellt, von welchen wir immer umgeben sind, ohne daß wir daran denken und Anstoß nehmen. Man hatte daran gedacht, das Zelluloid unentflammbar zu machen; die hergestellten Mischungen haben jedoch kein ernstlich verwertbares industrielles Resultat gebracht. Man mußte die chemische Natur des Zelluloids ändern, um zu dem gewünschten Ziele zu kommen, indem man entweder an Stelle von Zellulosederivaten andere Ausgangsmaterialien verwandte (Kasein, Maïsin usw.) oder andere Zelluloseester einführte; in letzterer Richtung haben die Versuche industriell bemerkenswerte Resultate gebracht. Das Problem, welches in Frankreich, in England und in Deutschland bearbeitet wurde, hat nach 15 Jahren der Bemühungen zu einer Fabrikation von Azetatzellulose in großem Maßstabe geführt.

Die Industrie der Azetatzellulose.

Geschichtliches. Der französische Chemiker Schützenberger hat als erster im Jahre 1869 gezeigt, daß die Zellulose für sich unter dem Einfluß des Essigsäureanhydrids verestert wird; er arbeitete in geschlossenen Rohren bei 180° C. (Comptes Rendus 68, 814, 1869). Nach ihm schufen Franchimont (Berichte **12** (1879) 2059 und **14** (1881) 1290 und Girard (Annales chim. phys. 5. Reihe **24** (1881) 360) die ersten Grundlagen für die Industrie, indem sie Wasser abspaltende Mittel (Franchimont: Zinkchlorid und Schwefelsäure) und Hydrozellulose (Girard) benutzten. Aber die so erhaltenen Produkte hatten nur ein wissenschaftliches Interesse. Cross und Bevan, die berühmten englischen Chemiker, nahmen das Problem in anderer Form wieder auf und begannen, Zelluloseazetat für Verwendung in der Kunstseidefabrikation herzustellen; das erste Patent ist aus dem Jahre 1894. Der Anstoß war damit gegeben; von den weiteren Arbeiten seien nur die ersten Patente des Fürsten Henckel v. Donnersmarck 1888, Lederer 1899 genannt. Seit etwa fünf Jahren bringen die Farbwerke Bayer in Elberfeld große Mengen von Zelluloseazetat unter dem Namen Cellit auf den Markt.

[1]) L. Clément et C. Rivière, Les ethers de la cellulose et leurs applications industrielles (Caoutchouc et gutta-percha, Septembre 1909.)

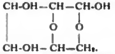
Die Ausgangsmaterialien.

Die Zellulose. Konstitution: Die Zellulose gehört der Klasse der Kohlenhydrate an. Die Bruttoformel ist: $(C_6H_{10}O_5)n$, der Faktor n (damit das Molekulargewicht) ist unbekannt. Skraup[2]) hat für die Zellulose 5508 (n = 34) und für die Stärke 7440 angegeben.

Nastukoff[3]) gibt an, daß n = 40 ist, woraus sich ein Molekulargewicht von 6480 berechnet

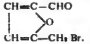
Die einfachste Elementarformel ist $C_6H_{10}O_5$; die prozentuale Zusammensetzung ist C = 44,42%
H = 6,23%
O = 49,35%

Green und Perkin haben folgendes Schema (Konstitutionsformel) aufgestellt:



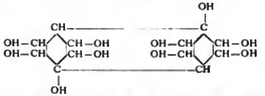
Die Formel stellt das innere Anhydrid einer Glucose $C_6H_{10}O_5$ dar.

Greens Formel (Z. f. angew. Chemie 1904, S. 1121) erklärt die Reaktion von Fenton und Gossling: in der Kälte erhält man bei der Einwirkung von trockenem gasförmigen Bromwasserstoff Brommethylfurfurol,



Die Anhydrisierung der Zellulose führt zunächst zu einem Körper der Formel $C_6H_6O_3$, welches die Formel des Lignins ist; dieser Körper gibt durch Addition von Bromwasserstoff, dann durch Abspaltung von Wasser das Brommethylfurfurol. Bemerkung 1.

Cross und Bevan haben folgende Konstitutionsformel angef nommen:



durch welche sie zum Ausdruck bringen wollten, daß maximal vier (OH)-Gruppen in einem Molekül der Elementarformel $C_6H_{10}O_5$ veresterbar sind. Bemerkung 2. Andere Forscher, welche die verschiedenen Veresterungsgrade der Zellulose studiert haben, geben für „n" folgende Werte:

$(C_6H_{10}O_5)_8$ — Eder.
$(C_6H_{10}O_5)_4$ — Vieille, Lunge.
$(C_6H_{10}O_5)_8$ — Mendelejeff.

Von allen diesen für die Zellulose vorgeschlagenen Elementarformeln stimmt die von Vieille und Lunge am besten mit den verschiedenen bei der Veresterung der Zellulose erhaltenen Resultaten überein.

Eigenschaften. In der Natur kommt die Zellulose in verschiedenen Reinheitsstufen vor. Die Baumwolle (Gossypium indicum arboreum barbadense, peruvianum), welche das Samenhaar der Baumwollstaude ist, stellt die reinste Form der Zellulose dar. Die Faserwände der Baumwolle nehmen ein bis zwei Drittel des Gesamtdurchmessers ein, der im ganzen etwa zwei μ beträgt.

Die nicht reife oder tote Baumwolle[4]) wird durch junge Fasern gebildet, in welchen der zentrale Kanal (das Lumen) gewissermaßen nicht existiert. Die tote Baumwolle färbt sich schlecht an; auch

Bemerkung 1. Lignin leitet sich nach den neueren Untersuchungen von P. Klason (Arkiv f. Kemi., Band 2, 1907) von Koniferylalkohol ($C_{10}H_{12}O_3$) und von Oxykoniferylalkohol ($O_{10}H_{12}O_4$) ab. Vieweg.

Bemerkung 2. Nach den Untersuchungen von Ost (Zeitschrift f. angew. Chemie 1906, S. 993) in Uebereinstimmung mit allen Untersuchungen über Veresterung hat Zellulose nur drei Hydroxylgruppen. Vieweg.

[2]) Wiener Monatshefte, 1906, p. 1415.

[3]) Berl. Ber. 1900, p. 2241.

[4]) Dr. Haller, Chem. Ztg. 1908, S. 838. Tote Baumwolle löst sich in Kupferoxydammoniak schwer. Jod-Jodkalium färbt die Fasern hellgelb statt dunkelbraun.

bei der Veresterung kann die tote Baumwolle große Fehler bedingen. Die rohe Baumwolle hat folgende Zusammensetzung:

0,12 %	Asche
7,00 „	Wasser
91,35 „	Zellulose
0,40 „	Fett
0,50 „	stickstoffhaltige Bestandteile
0,75 „	Speizenbestandteile.

Die Dichte der Zellulose beträgt 1,54. Die Zellulose enthält nur hygroskopische Feuchtigkeit, welche unter 100 Grad ausgetrieben werden kann und die 9 % nicht überschreitet, wenn man die Zellulose einer mit Wasserdampf gesättigten Luft aussetzt. Im allgemeinen beträgt die hygroskopische Feuchtigkeit 6 bis 8 % (Croß und Bevan). Die Zellulose wird verändert: durch Alkalien (Hydratzellulosen), durch Säuren (Hydrozellulosen) sowie durch oxydierende Mittel (Oxyzellulose).

Die Zellulosen reduzieren in verschieden starkem Grade Fehlingsche Lösung. Die Kupferzahl nach Schwalbe (Berichte 1907, S. 1347) ist diejenige Menge Kupfer, welche durch 100 g Zellulose reduziert wird. In der Praxis verwendet man auf 3 g Zellulose 200 ccm Wasser und ebensoviel Fehlingsche Lösung. Für die gewöhnliche Zellulose hat Schwalbe als Kupferzahl 1,64 bis 3,5 gefunden, für merzerisierte Zellulose 6,9, für die mit Natriumhypochlorit (unterchlorigsaurem Natrium) behandelte 34,9.

Die an Natronlauge gebundene Zellulose entspricht folgender Formel: $(C_6H_{10}O_5)_2 NaOH$ und $(C_6H_{10}O_5)_2 (NaOH)_2$ d. h. $C_{12}H_{19}O_{10}Na + H_2O$ (Vieweg, Ber. 40, S. 3876, 1907). Diese Verbindungen werden durch Wasser zerstört und geben merzerisierte Baumwolle. Die merzerisierte Baumwolle färbt sich mit einer Lösung von Jod in Jodkalium dunkelblau. Die Alkalizellulose, die mit Schwefelkohlenstoff behandelt wird, verwandelt sich in Xanthat oder Thiokarbonat der Zellulose:

$$C_6H_9O_4 \, . \, ONa + CS_2 = CS \begin{cases} OC_6H_9O_4 \\ SNa \end{cases}$$

Bemerkung 3.

Das Thiokarbonat der Zellulose ist gegen Wärme, Säuren und Ammoniaksalze sehr unbeständig und verwandelt sich wiederum in Zellulose. Die so regenerierte Zellulose tritt wegen ihrer Hydroxylgruppen (OH) sehr leicht in Reaktion.

Die Zellulose löst sich außerdem in Kupferoxydammoniak, in ammoniakalischem Nickeloxyd, in einer Lösung von Chlorzink und Salzsäure und bei 60 g in einer Lösung von Zinkchlorid von 40 %. Die aus diesen Lösungen regenerierten Zellulosen werden in dieser Abhandlung später in Bezug auf ihr Verhalten bei der Azetylierung besprochen.

Die Eigenschaft, die uns hier besonders interessiert, ist die Anwesenheit der esterisierbaren Hydroxylgruppen (OH). Die bekanntesten Ester sind die Ester der Salpetersäure und der Essigsäure. Theoretisch entspricht der Verbindung $C_{24}H_{30}(OH)_8(NO_3)_8$ 14,17 % Stickstoff, aber praktisch ist der höchste Grad der Nitrierung, der bekannt geworden ist, 13,7 bis 13,8 %. (Vieille. Bul. (Soc. chim. 39. p. 257) Holtsema, Z. f. ang. Chim. 1898, p. 173).

Bei der Azetylierung beträgt der Prozentgehalt an gebundener Essigsäure nicht mehr wie 62,5 %, was der Formel entspricht)

$$C_{24} H_{40} (OH)_4 (CH_3 - CO - O)_{16}.$$

Hydratzellulosen. Die Hydratzellulosen werden insbesondere durch Regenerieren der Zellulose aus den Thiokarbonaten der Zellulose oder aus den Kupferoxydammoniakzellulosalösungen gewonnen. Sie haben ein schwaches Reduktionsvermögen und färben sich mit basischen Farbstoffen leicht an. Man unterscheidet drei Klassen: merzerisierte Baumwolle 2 $(C_6H_{10}O_5) + H_2O$, Glanzstoff-Seide und Viskoseseide. Die Chardonnet-Seide ist stärker hydrolysiert.

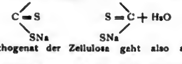
Die Hydratzellulosen sind in schwacher Natronlauge (5—30 %iger NaOH) löslich; Natronlauge von 40 % verursacht ein starkes Aufquellen.[5])

Die Hydratzellulosen eignen sich wegen ihrer Reaktionsfähigkeit besonders für die Azetylierung; die aus den Thiokarbonaten regenerierte Zellulose löst sich in Essigsäureanhydrid bei 110—120° auf.

Bemerkung 3. Nachdem von Vieweg (l. c.) bewiesen und von Lindemann (Dissertation Dresden 1909) bestätigt wurde, daß die als Ausgangsmaterial für die Viskose dienende Alkalizellulose die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_2$ NaOH bezw. $C_{12}H_{19}O_{10} \cdot Na$ hat, muß für die Bildung der Viskose folgende Gleichung zugrunde gelegt werden:

$$CS_2 + NaOH + C_{12}H_{19}O_{10} \cdot Na = C_{12}H_{18}O_8 (OCS_2Na)_2 + H_2O.$$

Die Konstitutionsformel der Viskose ist demnach:



Das Xanthogenat der Zellulose geht also auf $(C_6H_{10}O_5)_2$ zurück. Vieweg.

[5]) Vereinigte Kunstseidefabriken A. G., franz. Patent Nr. 323475/1902.

Hydrozellulosen. Die Hydrozellulosen bilden sich durch Einwirkung starker Mineralsäuren auf Zellulose:

Girard[6]) hat als erster mitgeteilt, daß man Baumwolle in eine Lösung von Schwefelsäure bei 45° Bé (Dichte = 1,453) bei 15° C 12 Stunden lang eintauchen muß. Ein gleiches Resultat erhält man mit Salzsäure von 21° Bé während einer Eintauchzeit von 24 Stunden. Lederer (D. R. P. 163316/1901) erhitzt Zellulose auf 60—70° zusammen mit Essigsäure, die ein wenig Schwefelsäure enthält: Ein Teil Zellulose wird mit vier Teilen Essigsäure, die 0,5 % Schwefelsäure enthält, behandelt. Man kann auch Zellulose der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden lang unterwerfen, wobei man die Mischung mit Essigsäure verdünnt, um die Reaktion zu mäßigen und zu regulieren (Little, Walker et Mork, franz. Patent 319848/1912). Mork taucht Baumwolle (100 Teile) in Eisessig (400 Teile), dem 20 Teile Benzolsulfonsäure zugefügt sind.

Mit gasförmiger oder wässriger Salzsäure erhält man hydrolysierte Zellulose, die außerordentlich zerreiblich ist. $(C_6H_{10}O_5)_2 \, . \, H_2O$. Diese Hydrozellulose oxydiert sich bei 80—100° C, indem sie braune, wasserlösliche Produkte gibt; in kochendem Essigsäureanhydrid löst sie sich bei 138° völlig auf.

Gewöhnlich werden die Hydrozellulosen auf folgende Weise erhalten: Zellulose wird mit dreiprozentiger Schwefelsäure imprägniert, dann ausgepreßt, die Masse wird so vollständig wie möglich auseinandergerissen und dem Trockenprozeß überlassen, dann bringt man sie in ein verschließbares Gefäß, das man acht Stunden lang auf 35—40° C erwärmt oder besser drei Stunden auf 70°. Man erhält so eine Baumwolle, welche durch ein leichtes Reiben in Staub verwandelt wird. Diese Hydrozellulose läßt sich mit kochendem Essigsäureanhydrid leicht azetylieren. Die meist verwandte Hydrozellulose hat die Formel: $6 (C_6 H_{10} O_5 + H_2O)$ [7]); Bemerkung 4, sie hat ein stark ausgeprägtes Reduktionsvermögen und färbt sich leicht mit basischen Farbstoffen an.

Die vollständige Hydrolysierung der Zellulose führt zu

$$C_{12} H_{20} O_{10} + H_2O = 2 \, C_6 H_{12} O_6.$$

Oxyzellulose: Oxyzellulosen werden durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Zellulose (in alkalischer oder saurer Lösung) erhalten. In alkalischer Lösung arbeitet man mit verdünnten Lösungen von Natriumhypochlorit (unterchlorigsaurem Natron). Die Lösungen, die 1 % wirksames Chlor enthalten, haben auf Baumwolle bei niedriger oder gewöhnlicher Temperatur nur eine schwache Wirkung, während über 60° C die Oxydation eine energische ist. Oxyzellulose ist in schwacher Alkalilösung sehr löslich. Wenn man Baumwolle zehn Stunden lang bei 40° C in eine Lösung von Natriumhypochlorit taucht, die einen Gehalt von 10° Chlor hat, so erhält man Oxyzellulose in einer Ausbeute von 60—75 %.

In saurer Lösung kann man Oxyzellulose auf verschiedene Weisen erhalten: mit verdünnter Chromsäure in Gegenwart von Mineralsäuren sowie in der Wärme durch gasförmiges Chlor: durch Permanganat-Lösung sowie Uebermangansäuren erfolgt die Oxydation langsam. Kaliumchlorat in Lösung und Salzsäure sind energische Oxydationsmittel (Vignon, Bul. 3—19—791 und 25,135). Man hat die Anwendung einiger Oxydationsmittel patentiert, um unter gewissen Bedingungen nicht Oxyzellulose, sondern Hydrozellulose herzustellen. Sthamer läßt chlorhaltige Essigsäure auf Zellulose einwirken (franz. Patent Nr. 304725/1900); in gleicher Weise benutzt er Kaliumchlorat und Salzsäure (franz. Patent Nr. 309759/1904).

Die Oxyzellulosen haben ein sehr starkes Reaktionsvermögen, sie reduzieren stark Fehlingsche Lösung. In einigen Sekunden geben sie mit Nesslers Reagens einen intensiven grauen Niederschlag, während Hydrozellulose nach einiger Zeit nur einen sehr schwachen gibt. Die Oxyzellulosen färben sich mit basischen Farbstoffen sehr stark an; beim Kochen mit Kalkmilch erhält man Dioxybuttersäure und Isogluconsäure (Tollens). Oxyzellulosen werden für Azetylierung wenig angewandet.

Essigsäure. Die Essigsäure (CH_3CO_2H) wird bei der trokkenen Destillation von Holz erhalten; die Säure, welche zur Azetylierung benutzt wird, ist die kristallisierende Essigsäure (Eisessig). Die Dichte beträgt 1,08, der Siedepunkt liegt bei 117,3°, sie mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis.

Azetylchlorid, CH_3COCl. Dasselbe wird erhalten entweder durch die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Essigsäure:

$$3 \, CH_3COOH + 2 \, PCl_3 = 3 \, CH_3COCl + 3 \, HCl + P_2O_3$$

oder durch Einwirkung von gasförmigem Chlor auf eine Mischung von Essigsäure und Schwefel bis zur Sättigung unter Abkühlung.

$$S + Cl_4 + 2 \, CH_3COOH = 2 \, CH_3COCl + 2 \, ClH + SO_2.$$

Das Azetylchlorid ist in Wasser unlöslich, aber in Berührung damit

---

Bemerkung 4. Hydrozellulose oxydiert sich nur dann bei 80 bis 100°, wenn sie noch anorganische Säure oder Oxyzellulose enthält. Nach den neuesten Untersuchungen von Ost (Liebigs Ann. 398, S. 313 ff., 1913) ist durch Verbrennungsanalyse weder bei der Hydratzellulose, noch bei der Hydrozellulose eine andere Formel als $(C_6H_{10}O_5)$ berechenbar; man muß nur Sorge tragen, daß das betr. Zellulosederivat bei 130° getrocknet wurde, ehe man es der Verbrennung unterwirft.

[6]) Girard, Comptes rendus, 81—1005.

[7]) Girard, Annales chim. 5—24—337. Gladstone, J. Chem. Soc. 185, 2, p. 7. Schwalbe, Berl. B. 1907, p. 4224.

zersetzt es sich allmählich. Seine Dichte beträgt bei 20° C 1,105, der Siedepunkt liegt bei 50,9°.

Essigsäureanhydrid, $CH_3 CO O CO CH_3$, ist zum erstenmale von **Gerhardt** hergestellt worden; es entsteht durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid, auf essigsaures Natrium.

$$POCl_3 + 3 CH_3 \; CO_2 Na = PO_4 Na_3 + 3 CH_3 COCl.$$
$$3 CH_3 COCl + 3 CH_3 \; COONa = 3 (CH_3 CO)_2 O + 3 Na Cl.$$

Nach **Broughton** erhält man es bei 165° auf folgende Weise:

$$(CH_3 CO_2)_2 Pb + CS_2 = (CH_3 CO_2)_2 O + 2 PbS.$$

Patentiert wurden: Die Anwendung von $COCl_2$ und Natriumazetat; SO_2Cl_2 auf ein Azetat (D. R. P. 63 593 und 244 602); Schwefelsäure auf ein Azetat; dann die Einwirkung von Chlor (D. R. P. 210 800); nach **Goldschmidt** (D. R. P. 222 236) läßt man auf ein Natriumazetat- und Schwefelgemisch Chlor bei niedriger Temperatur (— 24° C) einwirken und erhält

$$S + 8 CH_3 CO_2 Na + 3 Cl_2 = 6 NaCl + SO_4 Na_2 + 4 (CH_3 CO)_2 O.$$

Seine Dichte ist 1,079 bei 15° C, sein Siedepunkt liegt bei 137,9°. In kaltem Wasser ist es unlöslich, seine Dämpfe greifen stark die Schleimhäute an.

Theorie der Azetylierung.

Die Azetylierung der Zellulose ist durch die Anwesenheit von **Hydroxylgruppen** (OH) im Molekül der Zellulose bedingt und wird durch die Gegenwart eines **wasserentziehenden Mittels** und durch **Temperaturerhöhung** gefördert.

Die Azetylierung ist eine bimolekulare Reaktion, deren Geschwindigkeit durch die folgende Formel ausgedrückt wird:

$$\frac{dC_1}{dt} = KC_1C_2$$

C_1 ist die Konzentration der Säure, C_2 ist diejenige des Alkohols zur Zeit t. — Für die Veresterung selbst ergibt sich die Formel:

$$\frac{C_1(C_0 - C_\infty)}{C_1 - C_\infty} = C_{oe} + C_\infty t.$$

C_1 bedeutet die Konzentration der Säure im Gleichgewichtszustand in dem Falle, wo ein Überschuß von Säure über den Alkohol vorhanden ist. Es ist die Konzentration der Säure zur Zeit null. Das Gleichgewicht tritt ein, wenn die Azetylzellulose sich in der Reaktionsflüssigkeit gelöst hat. Es wird **heterogen** sein, wenn die Baumwolle sich nicht in ihrer Form zu verändern scheint; dies ist der Fall, wenn die Azetylierung in Gegenwart einer fällenden Flüssigkeit (z. B. Benzol) vorgenommen wird. — Das **homogene Gleichgewicht** stellt sich nach dem Gesetz von **Guldberg und Waage** ein:

$$C_{Wasser} \cdot C_{Ester} = R . C_{Alkohol} . C_{Säure}.$$

Wenn $C_{Alkohol}$ oder $C_{Säure}$ sich in ihrer Menge vermehren, dann vermehrt sich auch der Ester.

Die Gegenwart eines Ueberschusses an Wasser vermindert die Menge des gebildeten Esters. Man muß deshalb das während der Reaktion gebildete Wasser absorbieren, z. B. durch Zusatz von Schwefelsäure oder Zinkchlorid ($ZnCl_2$) oder Aluminiumchlorid (Al_2Cl_6).

Bemerkung 5.

Der Ausgangspunkt der Veresterung kann **Zellulose** selbst sein oder ein Derivat der Zellulose wie **Hydrozellulose**; in beiden Fällen kommt man zum gleichen Endprodukt (**Schwalbe**, Z. f. angew. Chemie, Bd. 23, S. 133). Verwendet man als Katalysator **Schwefelsäure**, so wirkt diese nicht nur als katalytisches Mittel, sondern sie verwandelt auch Zellulose in Hydrozellulose; durch die Anwendung von Schwefelsäure werden alle Ester der Essigsäure Abkömmlinge der **Hydrozellulose**. Wir werden daher beide Gruppen zusammen betrachten.

Bemerkung 6.

Immerhin sei bemerkt, daß nach H. **Ost** und T. **Katayama** (Z. f. angew. Chemie 1912, S. 1467) ein großer Unterschied in der **Löslichkeit** der Zelluloseazetate besteht, welche aus Zellulose, aus Hydrozellulose, „Girard" und aus merzerisierter Zellulose hergestellt sind.

Methoden zur Azetylierung der Zellulosen.

– Homogenes Gleichgewicht.

Azetylierung mit Azetylchlorid. Da es sich um eine Veresterungsreaktion handelt, muß sich Salzsäure bilden, die man beseitigen muß, sei es durch ein neutrales Salz oder durch basische Stoffe.

Die Verwendung von Zink- oder Magnesium-Azetat. Durch die Einwirkung von Azetylchlorid auf eine Mischung von aus Viskose regenerierter Hydratzellulose und Zink- oder Magnesiumazetat erhält man bei niedriger Temperatur ein in Chloroform lösliches Produkt. **Cross** und **Bevan** (D. R. P. 85 329 u. d. brit. Pat. 86 368/1891) fügen zu dem Azetyliergemenge Chloroform oder Aethylnitrat, um die Operation zu regulieren.

v. **Donnersmarck** (franz. Pat. 280 848/1898) benutzt drei Kilo eines äquimolekularen Gemisches von Hydrozellulose und Magnesiumazetat; 1,8 Kilo Azetylchlorid und ungefähr 1 Kilo Essigsäureanhydrid werden hinzugefügt. Das Magnesiumazetat wird in konzentrierter Lösung angewendet, die man mit der Hydrozellulose mischt, man trocknet das Gemisch und läßt nun Azetylchlorid darauf einwirken. Wenn die Reaktion begonnen hat, fügt man als Verdünnungsmittel Nitrobenzol hinzu. 70° C. dürfen dabei nicht überschritten werden. Der Vorgang dauert 3 Stunden, dann rührt man 40 Liter Alkohol ein, welcher die Masse in Flocken ausfällt. — Die Mischung von Azetylchlorid und Essigsäureanhydrid wird in den Patentschriften von **Donnersmarck** (D. R. P. 105347/1898) und von **Cross und Weber** (Brit. Pat. 18 283/1898) verwendet. — Als Verdünnungsmittel kann man auch noch das Dichlorhydrin oder Epichlorhydrin verwenden (**Weber, Cross und Frankenberg**) (brit. Pat. Nr. 18 283/1898).

Anwendung von basischen Substanzen. In seinem amerikanischen Pat. 708 456/1900 läßt **Boesch** Azetylchlorid auf Viskose direkt einwirken, d. h. auf das getrocknete Gesamtprodukt von Zellulose, Schwefelkohlenstoff und Natronlauge. Als Verdünnungsmittel fügt er Nitrobenzol oder Essigsäure hinzu und er fällt mit Alkohol aus, wenn die Reaktion beendet ist. — Das **Pyridin** wird in der organischen Synthese viel angewendet, um Salzsäure zu binden. **Wohl** gibt für die Azetylierung folgende Vorschrift (D. R. P. 139 669/1899): 10 Teile Holzstoff, 220 Teile Pyridin und 60 Teile Nitrobenzol werden vermischt und langsam 20 Teile Azetylchlorid zuzugeben. Nach

---

Bemerkung 5. Da man in der Praxis der **Azetylierung das Wasser** insofern ausschließt, als man von möglichst trocknen Materialien ausgeht und da die Veresterung nicht mit Essigsäure, sondern vielmehr mit Essigsäureanhydrid bewirkt wird, wo auf eine Hydroxylgruppe eine Molekül Essigsäureanhydrid kommt, ist praktisch jedes Wasser, welches das Gleichgewicht in der Richtung der Verseifung stören könnte, ausgeschlossen. Bei der Veresterung der Hydroxylgruppen mit Essigsäureanhydrid bildet sich nicht Wasser, sondern Essigsäure, was aus folgender Gleichung ersichtlich ist:

$$C_6H_9O_4 \cdot OH + (CH_3CO)_2 \cdot O = C_6H_9O_4 \cdot CH_3CO_2 + CH_3COOH.$$

Auf diese Weise sind quantitative Ausbeuten an Zelluloseazetat gewährleistet. Vieweg.

Bemerkung 6. Da die Azetylierung der Zellulose stets in Gegenwart eines Katalysators und mit einem Ueberschuß von Essigsäureanhydrid ausgeführt wird, welche beide starke Wasser-Absorptionsmittel sind, ist während des Azetylierprozesses Wasser nicht vorhanden, also auch nicht die Bedingungen, die zur Bildung von Hydrozellulose im Sinne **Girards** führen können. Wenn nun die Veresterung der Zellulose an getrockneter Baumwolle und nicht an Hydrozellulose vorgenommen wird, ist der Abbau der an Essigsäure gebundenen Zellulose, der sich durch Dünnerwerden der Lösung während der Reaktion kund gibt, nicht ein hydrolytischer, sondern vielmehr ein azetolytischer, d. h. die Depolymerisation vollzieht sich nicht unter dem Einfluß von Wasser (hydrolytisch), sondern vielmehr unter dem Einfluß von Essigsäureanhydrid (azetolytisch). Vieweg.

2 Stunden der Einwirkung bei 80—90° C. wird die Masse in einen Ueberschuß von Alkohol gegossen.

Azetylierung mit Essigsäure. Zellulose löst sich in Essigsäureanhydrid allein bei 180° C. in zugeschmolzenem Glasrohr auf. Wenn man Hydrozellulose anwendet, so tritt die Lösung in Essigsäureanhydrid bei einer Temperatur von 110—120° ein.

Um jeden zu weit vorgeschrittenen Abbau (Depolymerisation) der Zellulose zu vermeiden, ist es vorteilhaft, bei niedriger Temperatur zu arbeiten und zu dem Zwecke fügt man zu dem Azetyliergemenge einen Katalysator hinzu, der die Veresterung der Zellulose bei 40—70° C [illegible] *)

Lederer (D.R.P. 118538 und 120713/1899, franz. Pat. 301749/1900) erwärmt Girards Hydrozellulose mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure:

125 Teile Hydrozellulose
500 „ Essigsäureanhydrid
25 „ Schwefelsäure (66° Bé).

Man kann in Gegenwart von indifferenten Lösungsmitteln wie Essigsäure arbeiten; der Zelluloseester wird durch Wasser oder Alkohol ausgefällt. Die Farbwerke Fr. Bayer & Co. haben in ihrem franz. Patent Nr. 317007/1901 und in ihrem deutschen Patente D.R.P. Nr. 159524 die Herstellung eines in Alkohol leicht löslichen Derivates beschrieben, wobei sie folgende Mischung verwandten:

125 g Hydrozellulose
500 g Eisessig
500 g Essigsäureanhydrid
25 g Schwefelsäure,

und zwar bei einer Temperatur unterhalb 50° C.

Dr. Stahmer (franz. Pat. 304723 und 308506 1900) stellt sich zunächst Hydrozellulose her, indem er Zellulose mit Eisessig behandelt, der freies Chlor enthält; 100 Teile dieser Hydrozellulose werden mit 350 Teilen Azetylchlorid vermischt. Sobald die Reaktion schwächer wird, fügt man kleine Mengen konzentrierter Schwefelsäure hinzu und erwärmt auf 60 bis 70°.

Die Phosphorsäure ist im französischen Patente Nr. 316500/1901 von Landsberg erwähnt; man benutzt Hydrozellulose nach Girard mit der drei- bis vierfachen Menge Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Ortho-, Meta- oder Pyro-Phosphorsäure.

Die aromatischen Sulfonsäuren, wie die Phenol- oder Naphtholsulfonsäuren haben den Vorteil, auf die Zellulose während der Veresterung eine weniger starke hydrolisierende Wirkung auszuüben. Little, Walker und Morck (amerik. Pat. Nr. 709922 und franz. Pat. No. 324862/1902) fügen zum Azetyliergemenge (bestehend aus Essigsäureanhydrid, Phenolsulfonsäure und Zellulose) eine geeignete Menge von Natriumsalz oder einen anderen geeigneten Körper, in dessen Gegenwart die Schwefelsäure nicht mehr in freier Form vorhanden ist.

Die Methylschwefelsäure ist von Corti und von der chemischen Fabrik Flora (franz. Pat. 345764) namhaft gemacht worden. Die Sulfonessigsäure, das Reaktionsprodukt von Schwefelsäure auf Essigsäureanhydrid, ist von der Soc. anon. d'Explosifs in Anwendung gebracht worden (franz. Pat. No. 385180/1907).

Die Mono- und Trichloressigsäuren werden in den folgenden Patenten erwähnt: D.R.P. Nr. 198482/1905, Franz. Pat. Nr. 368738 A.-G. f. Anilinfabrikation, D.R.P. Nr. 203643/1906 Knoll & Co., Ludwigshafen.

*) Clément u. Rivière, Revue de chim. industrielle, Dezember 1912.

Die Sulfinsäure wurde zuerst von Franchimont erwähnt, dann von Knoll & Co. patentiert (D.R.P. 180666/1907) und Zusatzpatent 180667). Die mit den Sulfinsäuren erhaltenen Lösungen behalten lange Zeit ihre Viskosität. Es genügen sehr geringe Mengen von Sulfinsäuren, um die Bildung von Zelluloseazetat hervorzurufen. Beispiel: auf 1 Kilo Watte nimmt man 5 Kilo Essigsäureanhydrid, 4 Kilo Eisessig und 0,1 Kilo Benzolsulfinsäure; man läßt die Reaktion 24 Stunden bei 40° gehen.

Folgende Derivate der Schwefelsäure kommen noch in Frage: Die fetten Sulfonsäuren (Pauthonnier, franz. Pat. 409465), das saure Nitrosylsulfat (Dreyfus, franz. Pat. 413671/10).

Flüchtige Mineralsäuren werden in folgenden Patentschriften genannt: Lederer (französ. Pat. 319848) und Knoll (D.R.P. 201233/1906) z. B. 1 Teil Zellulose; 0,1—0,2 Teile Salzsäure bei 70° während 20—40 Stunden oder 0,2—0,3 Teile Salpetersäure (96%) 4—8 Tage lang. Fink beschreibt die Verwendung eines Gemisches von Halogenwasserstoffsäure mit einem Salze der nämlichen Säure. Die schweflige Säure wird von Knoll beansprucht (D.R.P. 18066 und 180667).

Anwendung von Säurechloriden. Das Oxychlorid des Phosphors und das Pentachlorid des Phosphors können beide Katalysatoren sein. (Balston und Briggs engl. Patent 10243/1903.) Sulfurchloryd (SO_2Cl_2 u. $S_2O_5Cl_2$) werden in dem Verhältnis von einem Teil auf 10 Teile Zellulose angewendet (v. Heyden, engl. Pat. 24232).

Anwendung der Halogene. Im Essigsäureanhydrid löst sich Zellulose in Gegenwart von Jod bei 120—130° C. gut auf. Die A.-G. für Anilinfabrikation hat letzthin für die Anwendung von Chlor und Brom Patente erhalten (Franz. Pat. 435507 1911 und Brit. Pat. 22237/1911).

Anwendung von Neutralsalzen. Die Firma Knoll & Co. (D.R.P. 203178/1905 und 206950/1907) braucht an Stelle starker Säuren Neutralsalze als Kondensationsmittel, z. B. Eisen- oder Zinkchlorid, Chlorammonium, salzsaures Dimethylanilin. Auf einen Teil Zellulose kommen 4 Teile Essigsäure, 5 Teile Anhydrid, 0,1—0,2 Teile neutrales Salz bei 70° während 10 bis 24 Stunden. In ihrem franz. Pat. 376578/1907 und im D.R.P. 196730 und dem D.R.P. 201910 erwähnt die Firma Knoll & Co., daß man nach der Azetylierung Basen oder Salze schwacher Säuren, wie z. B. Natriumazetat, zu den Lösungen hinzufügen muß, um auf diese Weise die Lösungen haltbar zu machen. Einen ähnlichen Zweck verfolgt das Lederersche franz. Pat. 371357/1906. Das Zinkchlorid war seit langem schon von Franchimont angegeben worden, aber die Reaktion vollzog sich bei zu hoher Temperatur, nämlich 120—140°. — Die Soc. anon. d'Explosifs et de Produits chimiques empfiehlt die gleichzeitige Anwendung von Zinkchlorid und Säure (franz. Pat. 385179).

Industrie der Azetylzellulose. In der Industrie wendet man die vorstehend angegebenen Methoden an, dabei sucht man soviel wie möglich sekundäre Reaktionen zu vermeiden, welche den Abbau der Zellulose (Depolymerisation) oder die Bildung gemischter, unbeständiger Ester verursachen. Das Ausgangsmaterial ist Zellulose oder Hydrozellulose, zu denen man im allgemeinen außer Essigsäureanhydrid Essigsäure hinzufügt, letztere um die Reaktionsmasse zu verdünnen. Wenn die Lösung in einer Mischtrommel beendet ist, fällt man die Azetylzellulose aus ihrer essigsauren Lösung entweder mit Wasser oder mit

neutralen Lösungsmitteln, wie Alkohol[9]), Benzol[10]), Tetrachlorkohlenstoff[11]), Aether, (Internationale Zellulose-Estergesellschaft) (D. R. P. 242 289). Bei Anwendung von Wasser gewinnt man die Essigsäure als verdünnte Säure, bei Anwendung neutraler Lösungsmittel wie Alkohol usw gewinnt man sie durch einfache Destillation in konzentrierter Form wieder. Nachdem die Azetylzellulose vollständig ausgewaschen und von jeder Spur Säure befreit ist, wird sie unterhalb 100° getrocknet.

(Fortsetzung folgt.)

[9]) v. Donnersmarck D. R.-P. 205 347/1898. — Lederer D. R.-P. 120 713/1900. — Wohl. D. R.-P. 139 669/1899. — Boesch, amerikan. Pat. 708 456/1901. — A. G. F. A., D. R.-P. 198 482/1905.

[10]) Dr. Lederer, Br. fr. 330 714/1903.

[11]) D. R.-P. 185 151/1905. — Br. fr. 371 358/1906, Br. fr. 385 179 at 385 180/1907.

Referate.

R. Nowotny. Erfahrungen aus der Praxis der Holzimprägnierung mit Fluoriden. (Ztschrft. angew. Chem. 1913, S. 694). Die Verwendung der Fluoride zu Imprägniermitteln erscheint infolge der stark antiseptischen Eigenschaften von vornherein als brauchbar und wirksam; zur Immunisierung von Holz werden solche seit mehr als einem Jahrzehnt verwendet. Die österreich. Heeresverwaltung hat bereits vom Jahre 1900 an Fluoride mit bestem Erfolge zum Schutze von Bauhölzern gegen Hausschwammangriffe zur Anwendung gebracht (cf. Chem. Ztg. 1911, S. 546). Auf die Eignung der Fluoride zur Holzkonservieruug hat Hauptmann B. Malenkovic in seinem Buche: „Die Holzkonservierung im Hochbau" hingewiesen (1906). Seitdem läßt die österr. Staatstelegraphenverwaltung jährlich mehrere tausend Holzstangen mit Fluoriden zubereiten, über die Beobachtungen aufgezeichnet werden nach Einbau in verschiedenen Telegraphen- und Telephonstrecken. — Zunächst werden die Resultate mitgeteilt von Holzstangen, die mit Zinkfluorid konserviert wurden; die Stangen wurden im Jahre 1905 imprägniert, nach 7 Jahren, also 1912 geprüft. Die betr. Hölzer gelangten in einer Strecke zum Einbau, die sehr kräftigen Angriffen der holzzerstörenden Pilze ausgesetzt ist, weshalb die mit $CuSO_4$ nach Boucherie imprägnierten Holzstangen nur kurze Standdauern aufweisen. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Die zu diesen Tränkungsversuchen verwendete saure Zinkfluoridlösung war durch Auflösen von Zinkabfällen in 5%iger Flußsäure erhalten worden. Die Aufstellung des Begriffs antiseptische Kraft fußt auf mykologischer Grundlage; um 100 ccm Nährgelatine bei Zusatz von Mycel des Schimmelpilzes Penicillium glaucum pilzfrei zu erhalten, seien p Gramm eines bestimmten Antiseptikums erforderlich; wenn nun 1 cbm Holz (in den hier zu betrachtenden Fällen Langholz in Form von Leitungsmasten) z kg dieses Antiseptikums aufgenommen hätte, so ergibt sich die antiseptische Kraft für dieses Mittel und Verfahren zu $\frac{z}{p}$; die Haltbarkeit imprägnierter Hölzer wird nun von der Größe der antiseptischen Kraft abhängen und im allgemeinen mit deren Zunahme wachsen.

Den außerordentlich heftigen Einwirkungen der Fäulnispilze in dieser Strecke hielten nur die mit Teeröl imprägnierten Masten stand; in dem Beobachtungsgebiet wurden 1905—1911 zusammen 3863 Stück kreosotierter Holzstangen eingebaut; bis zum Jahre 1912 war kein Ersatz derselben wegen Holzfäulnis nötig geworden.

Vergleichende Versuche unter absichtlicher Steigerung des Angriffs von Holzzerstörern wurden angestellt.

Tabelle I

über das Verhalten der mit Fluoriden zubereiteten Holzstangen in der Telegraphenstrecke Brünn—Nezamislitz (Mähren).

Fortlaufende Nr.	Imprägniermittel	Imprägnierverfahren	Nähere Angaben über das Imprägnierverfahren	Holzgattung	Flüssigkeitsaufnahme per cbm Holz	Aufnahme des antiseptisch wirksamen Stoffes in kg per cbm Holz	Antiseptische Kraft	Jahr des Einbaues	Jahr der Beobachtung	Dauer der Beobachtung in Jahren	Stück	Ergebnis der im Jahre 1912 vorgenommenen Holzuntersuchung: Holz ganz gesund	Schwacher Holzangriff	Starker Holzangriff	Stange muß ausgewechselt werden.
												bei Stück			
1	Saures Zinkfluorid	Tränkung am Fußende (2 m hoch)	2½—8½ Tage eingestellt in wässerige Zinkfluoridlösung (etwas freie HF vorhanden)	Kiefer	40—60 kg im Stammende	$ZnF_2 \cdot 2\,HF$ 3—4,8 kg	3—4,8	1905	1912	7	50	27	3	16	4 (8%)
2	dto.	dto.	dto. 8—9 Tage Tränkungsdauer	Kiefer	ca. 60 kg im Stammende	$ZnF_2 \cdot 2\,HF$ 4,8 kg	4,8	1906	1912	6	44	44	—	—	—
3	dto.	dto.	dto. 13—14 Tage getränkt	Kiefer	ca. 75 kg im Stammende	$ZnF_2 \cdot 2\,HF$ 6 kg	6	1906	1912	6	46	—	7	36	3, (6,5%)
4	dto.	dto.	dto. 2¼—4½ Tage getränkt	Lärche	40—50 kg im Stammende	$ZnF_2 \cdot 2\,HF$ 3—4 kg	3—4	1905	1912	7	52	46	—	—	6 (11,5%)
5	Saures Zinkfluorid	Tränkung des ganzen Stammes	Wässerige Zinkfluoridlösung ca. 10° Bé. (6,5% Salzgehalt), 24 Stunden kalt getränkt	Kiefer	25 kg	$ZnF_2 \cdot 2\,HF$ 1,6 kg	1,6	1908	1912	4	12	12	—	—	—
6	dto.	à la Boucherie	Wässerige Zinkfluoridlösung von 3,5—4° Bé. (2,4—2,7% $ZnF_2 \cdot 2\,HF$ mit hydrostatischem Druck eingepreßt	Kiefer	300 kg	$ZnF_2 \cdot 2\,HF$ 8,1 kg	8,1	1908	1912	4	14	13	1	—	—
7	Zinkchlorid	dto.	$ZnCl_2$-Lösung von 4—4,2° Bé.	Kiefer	300 kg	$ZnCl_2$ 9,3	2,7	1908	1912	4	46	44	—	2	—
8	Kupfervitriol	dto.	Einpressen von 1,5% $CuSO_4$-Lösung mit hydrostatischem Druck	Kiefern Fichten	300 kg	$CuSO_4$ 4,5	1,3	1906	1906 bis 1912	6	Gesamtabfall nach	1 Jahre . . . 2,7%, 2 Jahren . . . 10,6 „ 3 „ . . . 23,9 „ 4 „ . . . 30,1 „ 5 „ . . . 35,4 „ 6 „ . . . 38,4 „			

um in möglichst kurzer Zeit ein Bild der Wirksamkeit der Fluoridimprägnierung zu gewinnen. Stangenabschnitte von 2,5 m Länge wurden auf Versuchsfeldern in den Boden eingesetzt und jede Stangengrube mit Holzabfällen ausgefüttert, die von holzzerstörenden Pilzen reichlich bedeckt waren, so daß die Abschnitte förmlich in Pilzherden steckten. Die Versuche beziehen sich auf einen Zeitraum von 4 Jahren und wurden in zwei Versuchsfeldern vorgenommen: in Krieglach und in Schwarzenau; die Ergebnisse sind in zwei Tabellen mitgeteilt. Ergebnis der Krieglacher Versuche (Boden sandig und schottrig, in tieferen Schichten ziemlich feucht): Die rohen Fichtenstangen, die mit $CuSO_4$ und mit $ZnCl_2$ imprägniert waren, hatten sich am schlechtesten gehalten; einzelne dieser Abschnitte waren so stark durchgefault, daß ein mäßiger Seitendruck genügte, um sie umzubrechen; etwas besser hielt sich die alpine Rotlärche, ein verhältnismäßig widerstandsfähiges Material. Wesentlich günstiger gestalteten sich im allgemeinen die Beobachtungen an den mit Fluoriden behandelten Stangen.

Ergebnisse der Schwarzenauer Versuche (Boden sandig, ziemlich feucht): Die Abschnitte waren hier etwas tiefer (50 cm) in den Boden eingesetzt als in Krieglach, weshalb vom untersten Ende her nur ein geringer Fäulnisangriff stattfinden konnte. Auch hier ergab sich, daß Holz, dem eine genügende Menge von Fluoriden zugeführt wurde, sich durchgehends wesentlich besser erhält, als wenn es mit $CuSO_4$ oder $ZnCl_2$ imprägniert worden wäre. Stärkerer Fäulnisangriff des Holzes wird dort wahrg... mmen, wo bei der Tränkung mit Fluoriden geringere Mengen des Antiseptikums in das Holz eingebracht werden; namentlich die Fichte nimmt bekanntlich verhältnismäßig wenig Imprägnierflüssigkeit auf. Die nach dem Verfahren von Boucherie (Verdrängung des Pflanzensaftes durch hydrostatischen Druck) mit Fluoriden zubereiteten Stangen haben sich fast durchgehends gut erhalten; ähnlich wäre dies der Fall gewesen, wenn man etwa durch Imprägnierung im Kessel größere Flüssigkeitsmengen ins Holz eingepreßt hätte.

Versuche im Betrieb wurden in einigen Teilen Böhmens mit Holzstangen gemacht, über die folgende Tabelle II Aufschluß gibt.

(Tabelle II siehe nächste Seite).

Vergleichsweise sei angeführt, daß in den Jahren 1909, 1910 und 1911 in denselben Leitungsstrecken mit Teeröl imprägnierte Holzstangen eingebaut wurden, die nach dem Rütgers-Heise'schen Sparverfahren mit durchschnittlich 100 kg Kreosotöl pro cbm durchtränkt waren und bei denen in 2—4 Jahren kein Abfall entstand.

Versuche in Niederösterreich (ungünstige Standverhältnisse). Hierüber gibt die nächste Tabelle III Aufschluß.

Tabelle III.
über das Verhalten von Holzstangen, die mit verschiedenen Fluoriden imprägniert und in Niederösterreich eingebaut wurden.

Imprägniermittel	Imprägnierverfahren	Nähere Angaben über das Imprägnierverfahren	Holzgattung	Flüssigkeitsaufnahme per cbm Holz	Aufnahme des antiseptisch wirksamen Stoffes in kg per cbm Holz	Antiseptische Kraft	Jahr des Einbaues	Stück	Hiervon Abfall während des 1.	2.	3.	4.
									Jahres nach dem Einbaue			
									Stück			
Saures Zinkfluorid (ZnF_2 2HF) A)	1) Tränkung	Wässerige Zinkfluoridlösung, ca 10° Bé. (6,5% Salzgehalt) 24 Stunden kalt getränkt	zumeist Kiefern, ein Teil Fichten	25 kg	$ZnF_2 \cdot 2HF$ 1,6 kg	1,6	1908	2 434			68	122
	2) nach Boucherie	Wässerige Zinkfluoridlösung von 3,5—4° Bé. (2,4—2,7% $ZnF_2 \cdot 2HF$) mit hydrostatischem Druck eingepreßt		300 kg	$ZnF_2 \cdot 2HF$ 8,1 kg	8,1						zus. 122 (5,01%)
Zinkfluoride B)	1) Tränkung	Zinkfluoridlösung von 5,5° Bé. (3,7% $ZnF_e \cdot 2HF$) Tränkungsdauer 7 Tage		bei Kiefer 70 kg, bei Lichte 29 kg	$ZnF_2 \cdot 2HF$ bei Kiefer 2,5 kg, bei Fichte 1 kg	2,5 1	1909	[illegible]			8	
	2) nach Boucherie	(s. Post 2 von A)		300 kg	$ZnF_2 \cdot 2HE$ 8,1 kg	8,1						
	3) nach Boucherie	Verfahren Bas. Malenkovic. Imprägnierlösung durch Mischen von $ZnCl_2$ und NaF-Lösung erhalten (je ca. 1,75%) 3,5—3,8° Bé.		300 kg	ZnF_2 . Zn — F >O Zn — F ca. 6 kg	8						
Zinkfluoride	1) Tränkung 2) Boucherie	wie B) Post 1) wie B) Post 3)					1910	2 546		24	zus. 76 (1,80%)	
dto.	dto.	dto.					1911	1 691		zus. 24 (0,31%)		
							Zus. 7 648		—	Gesamt-Abfall 7,12%		
Natriumfluorid	nach Boucherie	2,5%ige Lösung von Natriumfluorid (2,6—3° Bé.) mit hydrostat. Druck eingepreßt	dto.	300 kg	NaF 7,5 kg	10	1909	938		27	12	
							1910	2 277		45	zus. 12 (1,28%)	
							1911	771		zus. 72 (2,43%)		
							Zus. 3 986		—	Gesamt-Abfall 3,71%		
Kupfersulfat	nach Boucherie	Einpressen von 1,5%. $CuSO_4$-Lösung mit hydrostatischem Druck	dto.	300 kg	$CuSO_4$ 4,5	1,3	1906	15 820	38 (0,24%)	829 (5,24%)	888 (5,61%)	808 (5,10%)
							Gesamtabfall nach		1 Jahre . . . . 0,24% 2 Jahren . . . . 5,48 „ 3 Jahren . . . . 11,09 „ 3 Jahren . . . . 16,19 „			
Teeröl (Kreosotöl)	Kessel-Imprägnierung	Eindrücken von Kreosotöl im Kessel	dto.	100 kg	Kreosotöl 100	13,3	1908	6 333		1	16	16
							1909	4 095				zus. 16 (0,25%)
							1910	3 419		2	zus. 16 (0,13%)	
							1911	4 640		zus. 3 (0,02%)		
							Summe 18 487			Gesamt-Abfall 0,40%		

Tabelle II

über das Verhalten von Holzstangen, die mit Natriumfluorid-Zinkchlorid imprägniert wurden. (Eingebaut in Nord- und Mittelböhmen).

Imprägniermittel	Imprägnierverfahren	Nähere Angaben über das Imprägnierverfahren	Holzgattung	Flüssigkeitsaufnahme per cbm Holz	Aufnahme des antiseptisch wirksamen Stoffes in kg per cm Holz	Antiseptische Kraft	Jahr des Einbaues	Stück	Hievon Abfall während des 1. Jahres nach dem Einbau (Stück)	2.	3.
Natriumfluorid Zinkchlorid (Zinkfluoride) nach Malenkovic	Kesselimprägnierung	Imprägnierlösung erhalten durch Mischung kalter Lösungen von NaF und $ZnCl_2$, Gemisch enthält ca. 1,75% NaF und 1,75% $ZnCl_2$ (4–4,2° Bé.). (Verfahren Bas. Malenkovic)	zumeist Fichten (8 m lang)	150—180 kg je 2,6—3,3 kg NaF und $ZnCl_2$	ZnF_2, Zn—F >O Zn—F 3–3,6 kg / cbm	4—4,8	1909	1 252	—	—	2
							1910	2 808	—	—	
							1911	4 070	—	—	
							Zus.	8 130			2 (0,16%)
Kupfersulfat	nach Boucherie	Einpressen von 1,5% $CuSO_4$-Lösung mit hydrostatischem Druck	Kiefern Fichten	300 kg	$CuSO_4$ 4,5	1,3	1906	10 983	7 (0,06%)	22 (0,20%)	86 (0,78%)
							Gesamtabfall in 3 Jahren 1,04%				

Ueber neuere Versuche mit Bellit stehen die Resultate noch aus.

Zusammenfassung. Es wurde festgestellt, daß alle in den Kreis der Untersuchung gezogenen Fluoride (saures Zinkfluorid, Natriumfluorid, schwer lösliche Zinkfluoride nach Malenkovic) sich als starke Antiseptika gegen holzzerstörende Pilze erwiesen und dem $CuSO_4$ und $ZnCl_2$ wesentlich überlegen sind. Es empfiehlt sich daher, einer ausgedehnteren Verwendung von Fluoriden näher zu treten, die geeignetsten Fluorverbindungen näher zu studieren und größere Versuche anzustellen.

Die Verwendung von Fluoriden in der Imprägniertechnik kann mannigfacher Art sein; der Benutzung solcher Konservierungsmittel für hölzerne Leitungsmaste steht nichts im Wege, während kreosotierte Maste manchmal wegen der Färbung sich nicht empfehlen; auch Kyanisieren (Tränken mit Sublimat) ist oft nicht erwünscht oder undurchführbar; in den üblichen Eisenkesseln kann man weder mit $CuSO_4$ noch mit $HgCl_2$ behandeln, wohl aber mit Fluoriden. Gegenüber $CuSO_4$ ist jedenfalls der Schutz besser. Die Preisfrage liegt für Fluoride nicht ungünstig; schon heute sind solche, namentlich NaF billig zu haben. Antiseptisch sind die Fluoride weit kräftiger als $ZnCl_2$, das öfters bei Doppelverfahren Anwendung findet, bei denen außer Teeröl noch Chlorzink ins Holz eingepreßt wird. Hieraus ergäbe sich beispielsweise für die Imprägnierung von hölzernen Bahnschwellen ein ausgedehntes Anwendungsgebiet. Die österr. Staatstelegraphenverwaltung läßt Fichtenstangen, die bekanntlich schwierig mit Kreosotöl zu durchtränken sind, nach einem Doppelverfahren mit 2%iger Natriumfluoridlösung und Kreosotöl zu bereiten. — Ganz besonders scheinen die Fluoride geeignet zur Immunisierung des Holzes bei Hochbauten und im Bergwesen, wo eine Auslaugung der mehr oder weniger löslichen Metallfluoride nicht stattfindet; für Bauholz wird oft die bloße Tränkung ausreichen. Neben der antiseptischen Wirkung ist es vor allem die Farblosigkeit und Geruchlosigkeit, welche die Fluorverbindungen auszeichnen; dabei sind sie nur als mäßig giftig zu bezeichnen, weßhalb in sanitärer Hinsicht keine Bedenken obwalten. Die Konservierung von Grubenhölzern, die z. Zt. noch zu wenig Beachtung findet, könnte durch Fluoride wesentlich gefördert werden; in dieser Beziehung sind Versuche in österr. Gruben mit ZnF_2 (nach Malenkovic im Holze erzeugt) und Bellit (Basilit) schon durchgeführt worden, die zufriedenstellende Resultate ergaben.

Auf die früheren Arbeiten des Autors wird verwiesen: Oesterr. Chem.-Ztg. 1908, Nr. 12, 1910, Nr. 7 und 1912, Nr. 8. Elektrotechnik und Maschinenbau, 1910, S. 491. Elektrotechn. Zeitschr., 1912, S. 976, ferner auf Arbeit von Knabe, Zeitschr. Post und Telegraphie 1907, Nr. 30, und Malenkovic, Elektrotechn. Zeitschr. 1913, Heft 16. -s.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-P. 270485 vom 23. 1. 1913. A. Heinemann in London. Verfahren zur Gewinnung von niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen aus Terpentinöl oder rohem Terpentin. Das Verfahren besteht darin, daß die Terpentinöldämpfe mit Wasserdampf oder überhitztem Wasserdampf gemischt werden und dann diese Mischung über zweckentsprechend erhitzte Oberflächen geleitet wird. Als zweckentsprechende Temperatur werden 750° angegeben. Die Ausbeute an unter 100° siedenden Bestandteilen wird zu etwa 30 pCt. angegeben, von denen etwa ⅘ Isoprene sind. S.

D. R.-P. 271147 vom 12. 1. 1908. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Kampfer aus Borneolen. Das Verfahren besteht darin, daß man Isoborneol oder Borneol mit oder ohne Lösungsmittel bei Gegenwart von Metallen erhitzt, welche die Eigenschaft haben, aus den Borneolen Wasserstoff abzuspalten, wie z. B. Nickel, Kobalt oder Kupfer. Es werden z. B. 10 Teile Isoborneol und 30 Teile Paraffin unter Zusatz von 2 Teilen Nickelpulver in offenem Gefäß auf 230—240° erhitzt, bis die ziemlich schnell stattfindende Entwicklung von Wasserstoff beendet ist. Die Trennung und Reinigung des Kampfers erfolgt in üblicher Weise. Die Ausbeute an Reinkampfer beträgt über 80 pCt. Das Nickelpulver kann auch nach und nach zugesetzt werden. S.

Britisches Patent 13825 vom Jahre 1913. C. K. F. L. Groß. Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Isopren. Terpentinöldämpfe werden bei Temperaturen unter 700° C. mit einem oder mehreren Metalloxyden, -hydroxyden oder basischen Metallsalzen in Berührung gebracht. Die Dämpfe werden durch oder über das Oxyd geleitet. Nach dieser Behandlung wird rasch abgekühlt. Besonders geeignet ist Kupferoxyd in fein verteiltem Zustande. Es wird in einer Röhre oder in einem System von Röhren angeordnet, durch welche die Terpentinöldämpfe geleitet werden. Die katalytische Wirkung beginnt bei 264—267° C., die Temperatur wird erhöht, doch nicht so hoch, daß das Oxyd zu Metall reduziert wird. S.

Britisches Patent Nr. 22622/1912. Edward Charles Robert Marks in London. Verfahren zur Herstellung von Kohlehydratestern besonders Pyroxylin. Man löst die Ester in Aldol. K.

Britisches Patent Nr. 22626/1912. Edward Charles Robert Marks in London. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten organischer Verbindungen. Man kondensiert 2 Moleküle von Azetaldehyd in Gegenwart eines Kondensationsmittels (Metallhydroxyd) und einer Flüssigkeit (Kohlenwasserstoff), in der das Kondensationsprodukt löslich aber das Kondensationsmittel unlöslich ist. K.

Französisches Patent 455213. Bartels, Dierichs & Co, G. m. b. H., in Barmen. Künstliches Pelzwerk und Verfahren zu seiner Herstellung. Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Nachahmungen von Skunks und anderem Pelzwerk, welches auf der Oberfläche glänzendes, hartes Haar und in der Nähe der Haut weiches und wolliges Haar hat. Das künstliche Pelzwerk besteht aus zwei Arten von Fäden, harten, längeren und glänzenden, z. B. aus künstlichem Haar, und weichen, kürzeren Haaren, z. B. aus Seide, Baumwolle usw. Man fügt die beiden Arten von Fäden in die Träger und bildet das künstliche Pelzwerk während des Webens oder Wirkens. Man erhält so auf einfache und billige Weise einen naturgetreuen Ersatz für Skunks- und andere Felle, kann natürlich auch andere Nachahmungen und Phantasieprodukte herstellen. S.

Schweizerisches Patent Nr. 62641. Louis Doyen in Paris. Verfahren zur Präparierung der Oberfläche von Hölzern, die zur Herstellung von Geigen, Pianos oder Möbel dienen. Man unterwirft die Oberflächen der Hölzer der Einwirkung der Dämpfe der untersalpetrigen Säure. K.

Belgisches Patent 256867. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Isopren. Man behandelt Gemische von Kohlenwasserstoffen, die hauptsächlich Pentane enthalten, mit Chlor, oder man unterwirft

das Gemenge von Olefinen der Einwirkung von Salzsäure. Man führt das 2-Chlorisopentan durch Chlorieren in Dichlorpentane über und verwandelt diese letzteren durch Chlorwasserstoffabspaltung in Isopren. S.

Belgisches Patent 257606. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Erythren, seinen Homologen und Derivaten. Man erhitzt Cyclohexanon, seine Homologen und Derivate in Gefäßen aus Platin, Asbest usw. S.

Belgisches Patent 257999. Société pour la production et la vente des articles en Caoutchouc „Bogatyr" in Moskau. Verfahren zur Herstellung von Pinakon aus Azeton. Azeton wird in Gegenwart von Quecksilbersalzen oder anderen katalytisch wirkenden Salzen mit Natrium-, Aluminium-, Zink- oder Cadmiumamalgam behandelt. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Französisches Patent 17916. Zusatz zu 459406. C. Villedieu, F. Lebert und A. Coumbary. Verfahren zur Herstellung einer Kunstwolle, die mit Wolle gemischt oder für sich verwebt oder versponnen werden kann. Jute oder Dha (Senegalhanf) wird mit einer Lösung von Natriumsuperoxyd und von Ammoniak von ungefähr 2° B. zu etwa gleichen Teilen behandelt. Die Faser wird durch Einverleibung von Stickstoff durch Ammoniak animalisiert, danach durch Natriumsuperoxyd gebleicht, schließlich wird gesäuert und gewaschen. S.

Belgisches Patent 256877. M. Denis in Mons. Maschine zum Verspinnen von Zelluloselösungen im luftleeren Raum und zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel. Das Spinnen vollzieht sich in Behältern, die man luftleer macht, der Ersatz einer vollen Spule durch eine leere erfolgt automatisch ohne Unterbrechung des Spinnens. S.

Belgisches Patent 256901. G. Lacroix in Mechelen-Haren. Fällbad zur Herstellung von Gebilden aus Viskose, besonders Fäden oder Films. Man setzt ein Salz, besonders Natriumazetat, zu Essigsäure S.

Belgisches Patent 257581. F. Steimmig in Hannover. Verfahren zur Herstellung von Gebilden aus Zellulose, besonders Fäden oder Films aus Viskose. Man beendet die Fällung durch Metallsalze, denen man eine bestimmte Menge Ammoniak zusetzt. S.

Belgisches Patent 258556. G.-A. Henderson in St. Albans. Verbesserung in der Herstellung faseriger Stoffe. Man zerschneidet Holzblöcke in Fasern, die man mit Wasser kocht, man trocknet die Fasern und mischt sie mit einem Konservierungs- und einem Bindemittel. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 270580 vom 1. VIII. 13. (Französisches Patent Nr 461121). Adolf Püschel in Leitmeritz, Böhmen Verfahren zur Reinigung bezw. Auffrischung von Gegenständen aus Zelluloid, Azetylzellulosemassen u. dgl. Die betreffenden Gegenstände werden kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in englische Schwefelsäure getaucht, sodann mit Wasser gewaschen, getroknet und zweckmäßig in einer hochprozentigen Alkoholflüssigkeit digeriert, worauf sie schließlich mit Kampferkollodium bezw. einer Lösung der betreffenden Zelluloidersatzstoffe in flüchtigen Lösungsmitteln überstrichen werden. K.

Britisches Patent Nr. 22623/1912. Edward Charles Robert Marks in London. Verfahren zur Herstellung von Zelluloid oder ähnlichen Massen. Man kolloidiert einen Zelluloseester (Nitrozellulose, Nitrostärke) in Aldol. K.

Britisches Patent Nr. 17069/1912. Düsseldorfer Celluloidfabrik, G. m. b. H., in Lank a. Rh. Verfahren zur Herstellung von hartem Zelluloid. Man inkorporiert der feinverteilten Nitrozellulose eine Zelluloidmasse, die den üblichen Kampfergehalt aufweist, mit Hilfe von Alkohol. K.

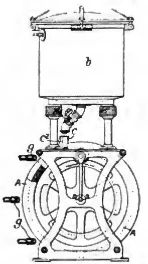
Britisches Patent Nr. 18060/1913. Francis Alban Byrne in Birmingham. Verfahren zum Koagulieren und Konservieren von Kautschuk. Man unterwirft den Kautschukmilchsaft der Einwirkung von Gasen, die durch Erhitzen von Kohlenteerkreosot entstehen, im Gemisch mit den Gasen der Pyrolignsäure oder dergl. K.

Britisches Patent Nr. 18062/1913. Francis Alban Byrne in Birmingham. Verfahren zum Koagulieren und Konservieren von Kautschuk. Man leitet in den Kautschukmilchsaft schweflige Säure, eventuell ein Gemisch mit Dämpfen der Pyrolignsäure. K.

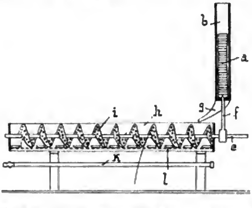
Britisches Patent Nr. 24854/1912. Francis Alban Byrne in Birmingham. Verfahren zum Koagulieren und Konservieren von Kautschuk. Man unterwirft den Kautschukmilchsaft den aus Aldehyden durch Hitze erzeugten Dämpfen, eventuell in Mischung mit den Dämpfen der Pyrolignsäure und Holzteer. K.

Britisches Patent Nr. 17071/1912. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich. Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse. Man unterwirft eine der ersten, bei 25° C. aufgefangenen Benzolfraktionen aus Koksofengasen nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs der Einwirkung von Natrium, eventuell in Gegenwart von Ammoniak in einer Menge, welche diejenige überschreitet, die hinreicht, die Azetylenkohlenwasserstoffe in ihre Natriumverbindungen überzuführen. K.

Britisches Patent Nr. 23219 vom Jahre 1912. Francis Alban Byrne in Birmingham. Vorrichtung zum Koagulieren und Räuchern von Kautschuk. Ueber einer mit Seitenflanschen versehenen Trommel A, welche mittels einer Handkurbel und einer Zahnradübersetzung angetrieben wird, ruht auf Säulen ein Behälter b für die Kautschukmilch. Von diesem gelangt die Milch durch ein Rohr in einen Verteilungstrog c und über eine Wand c² auf die Trommel, auf der sie sich ausbreitet. Parallel zur Trommelachse sind mehrere Rohre g angeordnet, die an der der Trommel gegenüberliegenden Seite mit Löchern oder Schlitzen versehen sind, aus denen Rauch unter Druck herausgetrieben wird. Hierzu ist in der Rauchleitung ein Ventilator eingebaut. Der Rauch wird dadurch nicht nur mit der Oberfläche der auf der Trommel gebildeten Kautschukschicht in Berührung gebracht, sondern durchdringt sie und bewirkt daher in kurzer Zeit eine gute Räucherung. Zweckmäßig wird die Trommel mit den Röhren g in ein Gehäuse eingeschlossen. H.



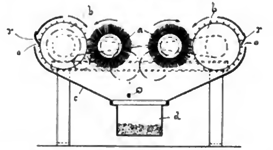
Französisches Patent Nr. 455611. E. Utescher in Deutschland. Vorrichtung zum Zuführen von Werkstücken aus Kunsthorn (Galalith), Hartgummi, Zelluloid oder ähnlichen Stoffen zu Prägepressen. Die zu bearbeitenden Werkstücke a sind in einem Magazin b aufgestapelt und werden aus diesem durch einen Arm f einzeln ausgestoßen, der auf einer beständig umlaufenden Welle e sitzt und durch einen Schlitz im Boden des Magazins hindurchgreift. Die ausgestoßenen Stücke gelangen auf einer Gleitbahn g in ein Rohr h, durch das die Welle e hindurchgeführt ist, welche eine Schnecke i trägt. Diese befördert die Werkstücke allmählich zum anderen Rohrende, das sich unmittelbar neben der mit Material zu versehenden Presse befindet



und schiebt sie dort aus einem Auslaß heraus. Das Rohr h ist mit einer Flüssigkeit gefüllt, welche durch Gasbrenner k oder andere Heizeinrichtung auf die zum Prägen erforderliche Temperatur erhitzt wird. Diese nehmen die Werkstücke bei ihrem Durchgang an, so daß sie ohne weiteres bearbeitet werden können. Damit die Stücke den unmittelbar erhitzten Boden des Rohres h nicht berühren, ist über diesem ein Sieb l angeordnet. Die Geschwindigkeit der Zuführungsvorrichtung ist derart geregelt, daß das Material in demselben Tempo befördert wird, wie die Verarbeitung mit der Stanze ausgeführt werden kann. Es tritt daher keine Pause in der Materialbeförderung ein, so daß die Leistungsfähigkeit der Presse bedeutend erhöht wird. Das Magazin kann mit Bezug auf den Arm f genau eingestellt werden, damit auch verschieden dicke Werkstücke richtig ausgestoßen werden. Bearbeitet die Presse gleichzeitig mehrere Werkstücke, dann können durch entsprechende Einstellung des Magazins bei jeder Umdrehung der Welle e mehrere Stücke an das Rohr h abgegeben werden. H.

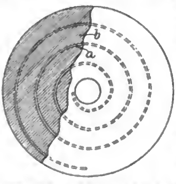
Französisches Patent Nr. 460273. Henry Debauge in Frankreich. Verfahren zur Trennung von vulkanisiertem Kautschuk von den mit ihm verbundenen Gewebeeinlagen. Die Kautschukgegenstände werden zunächst zwei oder drei Tage lang in Xylol erweicht, das man gegebenenfalls während dieser Zeit mehrmals erneuert. Hierdurch wird die Verbindung

zwischen dem Kautschuk und den Einlagen derart zerstört, daß sich die einzelnen Lagen leicht voneinander trennen lassen. Zur Entfernung einer dünnen an den Einlagen noch haftenden Kautschukschicht dient folgende Vorrichtung. Zwei Metallbürsten a arbeiten zusammen mit Schlagtrommeln b, die mit Spitzen besetzt sind. Da die Bürsten schneller rotieren als die Trommeln b, wird der Kautschuk von den zwischen die beiden Teile gebrachten Einlagen abgerieben

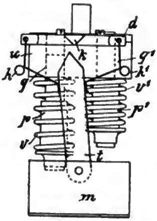


und sammelt sich in dem Behälter d, welcher am unteren Teil des die arbeitenden Werkzeuge einschließenden Gehäuses c vorgesehen ist. Das Gewebe tritt durch die Oeffnung o aus der Vorrichtung heraus, da ein zwischen die Spitzen der Trommeln b greifender Abstreicher r den Stoff aus den Spitzen entfernt. Zur Wiedergewinnung des verdampfenden Lösungsmittels wird die Luft durch Rohr e aus dem Gehäuse c abgesaugt. H.

Oesterreichisches Patent Nr. 62124. Globus Gummi- und Asbestwerke G. m. b. H. in Ahrensböck. Gummiplatte mit Einlage, vorzugsweise für Ventilklappen und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Einlagen der Gummiplatte werden nur durch Fäden aus Hanf, Draht o. dergl. gebildet. Sie werden bei bandartigen Platten in der Längsrichtung eingelegt, oft in mehreren, durch Gummi getrennten Lagen übereinander; es können aber auch Querfäden angewendet werden. Bei runden, polygonalen oder ähnlichen Scheiben werden die Fäden a in Spiralform eingelegt, in der Regel ebenfalls in mehreren Lagen. Zur Anordnung der Einlagen in der gewünschten Weise wird eine Schablone, beispielsweise aus Metall, benutzt mit einer der Form der Einlagen genau entsprechenden Nut. In diese wird der Faden leicht eingeklebt, die Schablone dann auf die in Betracht kommende Gummischicht gedrückt, so daß die Einlage an dem Gummi haften bleibt, da die Klebkraft des Gummi größer als die des zum Einkleben in die Schablone verwendeten Klebstoffes ist. Nach dem Aufbringen einer neuen Gummischicht wird eine weitere Einlage aufgebracht. Die einzelnen Windungen der Spiraleinlage a sind durch Gummi b getrennt. H.



Oesterreichisches Patent Nr. 62395. Prokop Jäger & Söhne in Tyssa (Böhmen). Vorrichtung zum Prägen von Zelluloid und dergl. In der Grundplatte m sind zwei Matrizen auswechselbar befestigt, die mit Patrizen an den Stempeln p, p¹ zusammenarbeiten. Diese sind mit den Teilen q, q¹ in dem beweglichen Kopf u der Presse geführt und stehen unter der Wirkung von Schraubenfedern v, v¹, welche die Patrizen stets gegen die Matrizen zu pressen suchen. An dem Kopf u ist ein Schlitten d gelagert, der zwei Riegel trägt, die mit den Stempelteilen q, q¹ in Eingriff kommen können. Hierzu ist jeder Teil q, q¹ mit einem passenden Schlitz ausgerüstet. Die Riegel sind derart angeordnet, daß stets nur ein Riegel einen Stempelteil erfaßt, während der andere Stempel frei ist und durch seine Feder gegen die Matrize gepreßt wird. Der Schlitten wird durch einen Hebel t gesteuert, der an der Grundplatte m gelagert ist und mit seinem zugespitzten freien Ende mit einer keilförmigen Nase k am Schlitten d in Eingriff kommt. Federn h, h¹ halten den Hebel t in seiner in der Figur dargestellten Mittellage. Wird der Pressenkopf nach Einlegen einer Zelluloidplatte in die offene Matrize gesenkt, dann kommt der eine Riegel mit dem Teil q in Eingriff, da der Schlitten d von dem Hebel t auf den Stempel p¹ zu verschoben wird. Während der Stempel p somit an dem Kopf u festgehalten, der Stempel p¹ dagegen frei ist, wird bei dem folgenden Anheben des Kopfes u der Stempel p¹ durch die Feder v¹ gegen die Matrize gepreßt, so daß die Zelluloidplatte geprägt wird, der Stempel p dagegen angehoben. Nach Entfernen des geprägten Gegenstandes aus der diesem Stempel zugehörigen Matrize und Einlegen einer neuen Materialplatte wird der Kopf u von neuem herabbewegt. Da aber bei der vorherigen Abwärtsbewegung die Feder h gespannt, die Feder h¹ entlastet worden war, ist der Hebel t beim Aufsetzen des Stempels p¹ auf seine Matrize durch Feder h gegen den Stempel p¹ hin gedreht worden, so daß er nunmehr mit der Nase k derart in Eingriff kommt, daß der Schlitten d gegen den Stempel p bewegt wird. Dadurch wird dieser gelöst, Stempel p¹ aber gesperrt, so daß beim nächsten Aufwärtsgang letzterer angehoben und ersterer gesenkt wird. Es ist also stets der eine Stempel mit der Matrize in Eingriff, der andere aber entfernt, so daß während der Zeit, welche zur Prägung erforderlich ist, während der demgemäß die Matrize geschlossen gehalten werden muß, in die freie Matrize neues Material eingelegt werden kann. Trotzdem somit eine gute Prägung erreicht wird, ist die Vorrichtung ununterbrochen im Gebrauch. H.



Oesterreichisches Patent Nr. 63180. (Erstes Zusatzpatent zu Nr. 57706.) Léon Louis Theodore Labbé in Levallois (Frankreich). Verfahren zur Herstellung eines unverbrennlichen Zelluloidersatzes. Eiweißstoffe werden in Form eines sehr feinen Pulvers mit einem Lösungsmittel (Essigsäure) benetzt und unter Zusatz von Glyzerin, Glukose und Alkalisilikatlösung verknetet und in Formen gepreßt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 62967. Bourne Rubber Company Limited in London. Verfahren zur Erzeugung von formbaren Massen aus geschmolzenem Kautschuk. Vulkanisierter oder nichtvulkanisierter Kautschuk wird unter beständigem Umrühren bei einer Temperatur von etwa 300° C. geschmolzen und, nachdem die Masse sich hinreichend abgekühlt hat, Schwefel zugesetzt, worauf die Masse geformt und vulkanisiert wird. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 62978. Dr. Otto Böhm in Darmstadt. Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes. Der durch Polymerisieren gewonnene Akrylsäureester wird in bekannter Weise vulkanisiert. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 62979. Willi Ernst Reaser in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung elastischer Stoffe von den Eigenschaften des Kautschuks. Pflanzliche oder tierische Oele oder Fette werden bei normaler Temperatur mit Halogenwasserstoffsäuren gegebenenfalls entfernt, und hierauf werden die halogenisierten Oele oder Fette mit Schwefel erhitzt. Das resultierende Produkt wird gegebenenfalls mit Wasser gewaschen. K.

Schweizerisches Patent Nr. 62592. Gottfried Diesser in Zürich. Verfahren zur Herstellung eines elastischen Körpers aus Albumin. Man läßt eine ameisensaure Albuminlösung, Phenol und Formaldehyd aufeinander einwirken. K.

Schweizerisches Patent Nr. 61330. Thomas Gare in Glenroy (England). Verfahren und Maschine zur kontinuierlichen Herstellung von Kautschukartikeln. Bei der Herstellung von Kautschukgegenständen aus gepulvertem Altkautschuk werden einer Form mindestens zweierlei Materialien an Trennungsplatten vorbei mittels eines mehrteiligen Stempels zugeführt und infolgedessen getrennt gepreßt, worauf sie vereinigt werden, nachdem sie an den Trennungsplatten entlang verschoben und in den beheizten Teil der Preßform gelangt sind. Die hierzu erforderliche Vorrichtung besteht aus einer Form, die am vorderen Ende mehrere Trennungsplatten enthält. Zwischen diesen bewegen sich die Teile des Preßstempels und schieben das ihnen zugeführte Material in die Form. Die Zuführung erfolgt durch besondere Trichter für jedes Material, aus denen es in den von den Trennungsplatten oder diesen und den Formwandungen gebildeten Raum fällt. Der Abschluß der Trichter kann durch einen gesteuerten Schieber geregelt werden. H.

Schweizerisches Patent Nr. 62303. A. Felst & Co. Luna-Werk, Solingen. Verfahren zum Einsetzen von Metallstiften in Zelluloidkörper. Metallstifte, z. B. eine Messerangel, werden dadurch in einem Zelluloidkörper befestigt, daß der vorgebohrte Zelluloidkörper in Wasser gekocht und sodann der Metallstift eingeführt wird. Beim Erkalten zieht sich das Zelluloid zusammen und hält den Stift fest, wobei der Hohlraum des Zelluloidkörpers die Gestalt des Stiftes annimmt. H.

Belgisches Patent 258208. E. Zappert. Verfahren zur Regenerierung von Kautschuk. Kautschukabfälle werden in geschlossenen Gefäßen mit Schwefelsäure und einem lösenden Oel behandelt. S.

Belgisches Patent 257325. H. Borsykowski in Berlin. Verfahren zur Herstellung geformter künstlicher Gebilde aus Viskose. Man läßt die Viskoselösung in Form von Fäden in eine neutrale oder saure Lösung von Mineralsalzen eintreten, die organische Nitrosobasen enthält. S.

Belgisches Patent 257754. The Asbestos Manufacturing Company Ltd. in Montreal. Verbesserung in der Herstellung eines Holzersatzes. Man bringt ein Metalldrahtnetz zwischen Lagen von Fasern aus Asbest und Zement. S.

Belgisches Patent 257197. Gummi Ltd. in London. Verbesserungen in der Herstellung elastischer Stoffe. Man setzt Mineralöl und ein Kohlehydrat zu einer flüssigen Mischung gelatinöser und hygroskopischer Stoffe, dann setzt man Bichromat zu. S.

Belgisches Patent 258014. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Stoffe. Man unterwirft Isopren der Einwirkung oberflächlich oxydierter Leichtmetalle. S.

Amerikanisches Patent Nr. 1082106. William C. Arsem in Schenectady (New-York). Vulkanisiertes Glyserolharz. Man erhitzt einen Glyserolester des Phthalsäureanhydrids und Oelsäure mit Schwefel, bis sich eine kautschukähnliche Masse bildet. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1083354. Thomas A. Edison in Llewellyn Park, Orange (New Jersey). Isoliermasse. Die Masse besteht aus einem Filz aus zähen, flexiblen, kristallinischen Nadeln (Tetrachlornaphthalin), deren Zwischenräume mit Asphalt ausgefüllt sind. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1079464. Charles Paul Bary in Paris. Verfahren zum Regenerieren von vulkanisiertem Kautschuk. Man behandelt den Kautschuk in einem Lösungsmittel mit einem Schwefel bindenden Metallperoxyd (Mangansuperperoxyd, Bleidioxyd). K.

Amerikanisches Patent Nr. 1078070. Gray Staunton in Chicago. Verfahren zur Herstellung einer Pontianacmasse. Man mischt koagulierten, sulfurierten Pontianac (Milchsaft der Dyera costulata) mit Oel (Baumwollsamenöl) und eventuell Kalk und Schwefel und erhitzt das Gemisch. K.

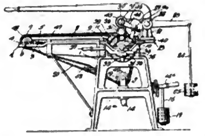
Amerikanisches Patent Nr. 1078086. David A. Cutler in Mount Vernon (New York). Verfahren zum Entvulkanisieren von Kautschuk. Der vulkanisierte Kautschuk wird einem Gemisch von Zinkchlorid und Fichtenöl von spez. Gewicht zwischen 0,88 und 0,96 beigemengt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1075552. Judson Albert de Cew in Montreal, Quebec, Canada. Holzmasse. Man behandelt einen Zellstoffaserkörper mit einer Mischung von Sulfitablauge und Oel. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1069508. Walter Edwin Windsor-Richards in London. Herstellung von Kautschukgegenständen. Man mischt Kautschuk und Zellulose bei 200° C und vulkanisiert das Ganze gegebenenfalls. K.

Amerikanisches Patent 1074092. H. S. Mork in Boston. Gegenstände aus Zelluloseestern. Fäden, Films oder Schichten und Zelluloseazetat werden durch Abspaltung eines Teils der gebundenen Säure verändert. So behandelte Gegenstände sind geeignet für solche Fälle, in denen bei einem Teil des Gewebes, Films usw. die Eigenschaften des Triazetats, in einem anderen Teil die eines niedrigeren Azetats erwünscht sind. So kann die Rückseite eines photographischen Films aus Triazetat bestehen und die Oberfläche aus niedrigerem Azetat, oder es kann ein Muster aus einem niedrigeren Azetat zusammengesetzt sein oder Fäden können innen aus Triazetat und außen aus niedrigerem Azetat bestehen. Die Abspaltung der Säure geschieht durch die üblichen Verseifungsmittel, Kalium- oder Natriumhydroxyd, Salz- oder Schwefelsäure, auch Natriumkarbonat oder Ammoniak. Läßt man z. B. Triazetat, welches nach der amerikanischen Patentschrift 854374 hergestellt ist, mit wässerigem Ammoniak vom spez. Gew 0,9 15—16 Stunden bei 15—20 Grad stehen, so tritt allmählich Verseifung ein, bestimmte Stufen des Di- oder Monoazetats sind aber nicht zu fassen. Die Verseifungsbedingungen können in weiten Grenzen schwanken. Musterungen können dadurch erzielt werden, daß verdickte Verseifungsmittel aufgedruckt werden, die Verseifung kann in diesem Falle vollständig sein. Wird künstliche Seide in der geschilderten Weise behandelt, so können zum Färben vielmehr Farbstoffe verwendet werden als für die unverseifte Faser. Biegsamkeit und Stärke der behandelten Gegenstände nehmen merklich zu. S.

Amerikanisches Patent Nr. 1078099. Franklin W. Kremer in Carlstadt (New Jersey). Maschine zur Herstellung von Gummischläuchen. Im Maschinengestell sind um Wellen 6, 9, 10 und 18 drehbar Rollen gelagert, um welche ein endloses Tuch 20 geführt ist. Die Lager für die Rolle 19 auf Welle 18 ruhen auf Zahnstangen 14, welche durch in sie eingreifende Zahnräder 14a verschoben werden können. Dies wird mittels eines Hebels 14c bewirkt, an dem ein Gewicht 17 hängt. Durch die Verschiebung der Zahnstangen 14 wird die Spannung des Tuches 20 in der erforderlichen Weise geregelt. Der Antrieb des Tuches erfolgt mittels einer Kette 47, welche über Räder 48, 40, 49 und 52 läuft und durch Verstellung des letzteren gespannt wird. Oberhalb der Rollen auf den Wellen 9 und 10, in der Mitte zwischen beiden ist eine mit Gummi überzogene Druckwalze 30 in Armen 27 gelagert, die an einer Welle 22 befestigt sind. Diese Welle kann durch einen Gewichtshebel 23 sowie einen Handhebel 26 gedreht und damit die Walze 30 gehoben oder gesenkt werden. Durch Zahnräder wird Walze 30 von der Welle 10 angetrieben. Zwischen Walze 30 und dem Tuch 20 wird ein Schlauchdorn 31 eingelegt, der durch die Druckwalze 30 zwischen die Rollen auf den Wellen 9 und 10 gedrückt wird, wobei das Tuch sich entsprechend ausbaucht. Legt man nunmehr an den Dorn in der üblichen Weise eine Gummiplatte an und setzt die Maschine in Gang, dann wird die Platte um den Dorn gewickelt und es entsteht ein Schlauch, dessen Dicke von der Länge der Gummiplatte abhängt. Dabei findet eine Pressung zwischen der Druckwalze und dem Tuch statt, so daß die einzelnen Lagen des Schlauches fest aneinander haften. Ist der Schlauch fertig, dann wird die Walze 30 abgehoben, und der Dorn kann mit dem Schlauch herausgenommen werden. Nach der Umwicklung des Schlauches erfolgt dann in üblicher Weise die Vulkanisation. Die Pressung wird durch Einstellung der Tuchspannung und des Druckes der Walze 30 geregelt. Die Anwendung eines Tuches hat den Vorteil, daß der Gummi auch dann in der gewünschten Weise gepreßt wird, wenn der Dorn nicht völlig zylindrisch ist. H.



Wirtschaftliche Rundschau.

Deutsche Linoleumwerke Hansa, Delmenhorst. Laut Bericht hat sich das Jahr 1913 für die Linoleum-Industrie trotz der wenig günstigen allgemeinen Wirtschaftslage, der starken Beschränkung der Bautätigkeit und des schwierigen Geldmarktes noch verhältnismäßig günstig entwickelt. Die durch die Konvention der deutschen Linoleumfabriken und durch Vereinbarungen mit englischen und anderen ausländischen Fabriken geschaffene Stetigkeit der Verkaufspreise ist dem Fabrikationsgewinn auch in diesem Jahre zustatten gekommen. Billigere Leinölpreise beeinflußten das Resultat günstig, fanden aber teilweise ihr Gegengewicht in der Preissteigerung von Jute und anderen Faktoren. — Die Hansa-Werke arbeiten mit einem Aktienkapital von 3,4 Millionen, dazu kommen verschiedene Reservefonds mit 1½ Millionen; die Grundstücke stehen noch mit M. 124000, die Gebäude mit M. 1336470, die Maschinen mit M. 605000, die elektrische Anlage mit M. 106750 zu Buch. Nach Abschreibungen in der Höhe von M. 221000 wurde noch ein Reingewinn von M. 701089 erzielt. Hieraus werden als 15proz. Dividende auf M. 3,4 Millionen verteilt M. 510000, der Aufsichtsrat erhält als Tantiemen M. 70833 und auf neue Rechnung werden vorgetragen M. 120256.

Linoleum-Fabrik Maximiliansau a. Rh. Nach dem Bericht für 1913 würde der (ziffernmäßig wieder nicht angegebene) Umsatz eine größere Steigerung erfahren haben, wenn er infolge der Kontingentierung nicht hätte beschränkt werden müssen. Erwähnt wird die Erneuerung der Konvention der deutschen Linoleumfabriken für 1914 unter Fallenlassen des im Jahre 1913 bestandenen Kontingentierungsvertrages. Gegenüber dem von M. 759406 auf M. 923025 erhöhten Warengewinn erforderten die Unkosten M. 421181 (M. 376398), die Abschreibungen, die vor den Zugängen vorgenommen werden, M. 243903 (M. 222361), so daß einschl. M. 120611 (M. 118171) Vortrag der Reingewinn M. 378542 (M. 276818) beträgt. Wie schon gemeldet, wurde die Dividende von 5 auf 8 pCt. erhöht, die Reserve erhält M. 12897 (M. 8032), M. 20000 (M. 15000) werden für Delkrederekonto verwandt, M. 20000 (M. 15000) für die Extrareserve, wobei M. 122135 für neue Rechnung bleiben. Bei M. 2 Mill. Grundkapital und M. 1.55 (1.57) Mill. Reserven hat sich nach der Bilanz das Darlehenskonto von M. 150000 auf M. 204900 erhöht; daneben sind die sonstigen Verbindlichkeiten von M. 1026154 auf M. 696606 zurückgegangen. Demgegenüber waren in Bar und Wechseln M. 55855 (M. 14875) vorhanden; die Vorräte sind mit M. 2.09 (2.02) bewertet, während die Debitoren M. 588445 (M. 762703) ausstanden. Liegenschaften sind mit M. 1.17 (1.18) Mill. eingestellt, Maschinen mit M. 0.85 Mill. und Geräte mit M. 0.17 Mill. (i. V. beide Posten zus. mit M. 1.11 Mill.). Die Reserve erhöht sich auf M. 104234. Das Geschäft im neuen Jahr habe einen befriedigenden Anfang genommen; unter normalen Verhältnissen sei eine gute Entwicklung zu erwarten.

Bedburg. In der Generalversammlung der Rheinischen Linoleumwerke A.-G. in Bedburg bei Köln wurde die Erhöhung des Aktienkapitals um M. 816000 auf M. 4 Mill. beschlossen. Die neuen Aktien werden zu 110 pCt. den alten Aktionären im Verhältnis von 4 zu 1 mit halbjähriger Dividende für 1914 angeboten. Für die nicht bezogenen Aktien hat ein Bankenkonsortium eine feste Offerte angegeben. Der fortwährend steigende Geschäftsgang machte es notwendig, die Betriebsmittel der Gesellschaft zu verstärken. Die Dividende wurde auf 10 pCt. (wie i. V.) festgesetzt. Ueber die Aussichten wurde mitgeteilt, daß diese günstig seien und man auch für das laufende Jahr die gleiche Dividende in Aussicht stellen könne.

Preiskonvention in der Schallplatten-Industrie. Die maßgebenden deutschen Fabriken, nämlich der sog. Lindström-Konzern (Carl Lindström, Beka-Record A.-G., Favorite A.-G., Odeon Co., Lyrophon G. m. b. H.), dann die Deutsche Grammophon-A.-G., die Kalliope-A.-G., die Homophon G. m. b. H., die Anker-Ges. m. b. H. und die Polyphon-A.-G. haben — vorläufig auf ein Jahr — ein Preisabkommen geschlossen, wonach die

25 cm-Platten zum Preise von M. 2,20 und die 30 cm-Platten zum Preise von M. 3,50 verkauft werden (ausgenommen die Künstlerplatten).

Deutsche Kunstleder-A.-G., Kötitz bei Coswig (Sa.). Die Gesellschaft konnte in 1913 ihren Betriebsüberschuß auf 922,879 (800,562) M. steigern, dem eine Erhöhung der Unkosten auf 360,172 M. (323,591 M.) entgegensteht. Zu Abschreibungen werden einschließlich 44,000 (13,000) M. außerordentlicher auf Maschinen 172,652 (130,119) M. erforderlich. Zu dem sich alsdann in Höhe von 390,055 M. (346,852 M.) ergebenden Reingewinn treten noch 35,251 (36,178) M. Vortrag. Aus diesen 425,306 (383,030) M. sollen wieder 240,000 M. = 10 pCt. Dividende verteilt und nach 65,400 (46,105) M. Reservestellungen 43,541 (35,251) M. vorgetragen werden. Im Berichte wird erwähnt, daß die allgemeine wirtschaftliche Senkung bei der Gesellschaft sich nur vorübergehend bemerkbar gemacht habe und somit auch wieder eine Umsatzsteigerung zu verzeichnen war. Während die Rohmaterialien nur unwesentlichen Schwankungen unterlagen, verfolgten die Löhne weiter eine steigende Richtung. Die Ergebnisse der rheinischen Fabriken in Gummersbach entsprachen wiederum voll den Erwartungen. Die angekündigte Kapitalserhöhung um 0,35 (auf 2,75) Mill. M. soll zur teilweisen Beschaffung der Mittel für Um- und Neubauten dienen, deren Zweck die Verbesserung der Fabrikation ist. Die jetzt vorhandenen Fabrikations- und Expeditionsräume sind unzulänglich geworden. Für einen Mehrbeitrag, den die baulichen Veränderungen über den Erlös der zu 130 pCt. zu begebenden Aktienemission hinaus kosten werden, wurde bereits im diesmaligen Abschluß Vorsorge getroffen. Sowohl für das sächsische, als auch das rheinische Werk liegen Aufträge für mehrere Monate vor, die eine ausreichende Beschäftigung sichern. Aus der Bilanz ist zu erwähnen, daß nunmehr alle Anlagen, mit Ausnahme von 0,72 (0,73) Mill. M. Immobilien und 0,35 (0,45) Mill. M. Maschinen, voll abgeschrieben sind, daß sich das Bankguthaben auf 0,37 (0,16) Mill. M. erhöht hat, dagegen Warendebituren auf 0,88 (0,91) Mill. M., Bestände auf 0,78 (0,86) Mill. M. und Kreditoren auf 0,27 (0,32) Mill. M. gesunken sind. Die festen Schulden betragen bei 2,4 Mill. M. Kapital 0,35 (0,36) Mill. M., die offenen Reserven 0,35 (0,32) Mill. M.

Technische Notizen.

Ueber die Fabrikation von Roh-Zelluloid von Dr. **Max Delpy** in Zürich. Zu dem Buche von Dr. Plest, Ingenieur Stich und Dr. Vieweg über: **Das Zelluloid** (Verlag W. Knapp in Halle) möchte ich einige Bemerkungen machen, die besonders den ersten Abschnitt des Buches: Herstellung von Kollodiumwolle betreffen. So ziemlich alles, was dort über die Herstellung von Nitrosellulose gesagt wird, gilt für Nitrozellulose im allgemeinen, und Kollodiumwolle zur Herstellung von Pulver im speziellen. Die durchaus verschiedene Herstellungsweise der Zelluloidkollodiumwolle, die von allen Kollodiumwollen wohl die größten Schwierigkeiten bietet, kommt im vorliegenden Abschnitt gar nicht zur Besprechung. Der unerfahrene junge Chemiker wird dadurch auf einen ganz falschen Weg gebracht und ihm das Einarbeiten in das Spezialgebiet eher erschwert. Es sei mir gestattet, auf einige Punkte näher einzugehen.

Abschnitt I. B. Rohstoffe.

Entgegen den Ausführungen des Verfassers wird heute allgemein Papier nitriert, nur ausnahmsweise Baumwolle. Die Verarbeitung des Papiers bedingt aber andere Einrichtungen und einen anderen Arbeitsgang als wie diejenige der Baumwolle. Leider ist hierüber nichts zu finden.

E. Nitrieren der Baumwolle.

Die Beschreibung der Arbeitsweise in Töpfen sowohl als in Nitrierzentrifugen bezieht sich auf völlig veraltete Fabriken, die heute — ich beziehe mich stets auf Zelluloidkollodiumwollfabriken — recht selten geworden sind. Dem jungen Betriebsleiter aber sollte nur das beste auf dem Gebiete empfohlen werden und höchstens als abschreckendes Beispiel veraltete und unrationelle Betriebe beschrieben werden. Heute nitrieren alle größeren Zelluloid-Fabriken — wie Rheinische Gummi- und Zelluloid-Fabrik, Mannheim-Neckarau, Rheinisch-Westfälische Sprengstoff-Akt.-Ges., Köln, Deutsche Zelluloidfabrik, Leipzig, Zelluloidfabrik Speyer, Les Matières plastiques, L'Oyonnithe, die österreichische Zelluloidfabrik Wien, die englische British Xylonite Comp., London und die amerikanische Celluloid Company, New-York entweder in Töpfen aus Steinzeug oder Metall, oder in Nitrierzentrifugen. Von den aufgeführten benützen mehr als die Hälfte Nitrierzentrifugen größten Types, ca. 1000 kg Säure fassend, die andern arbeiten nach einem in ihrem Betriebe speziell ausgebautem modernisierten Topfsystem, wobei das nitrierte Gut entweder in Zentrifugen ausgeschleudert wird oder durch hydraulische Pressen von der überschüssigen Säure befreit wird. Das Thomsonverfahren ist überhaupt nicht mehr vertreten!

Solchen Tatsachen gegenüber dürfte man sich doch nicht verschließen, zumal nicht in einem Buche, das dem jungen Chemiker praktische Dienste leisten soll.

Die unter 4. Seite 46 und 47 aufgeführten Nitrierversuche, die doch wohl die drei verschiedenen Nitriersysteme charakterisieren sollen, sind recht ungünstig zusammengestellt, da für jedes einzelne System sämtliche Nitrierbedingungen (wie Rohstoff, Säuregemisch, Temperatur und Zeitdauer) anders gewählt werden. Da die Versuche außer demjenigen mit dem Thomsonverfahren, auf welches gleich noch zurückzukommen ist, auch nicht weiter diskutiert werden, lassen sich daraus keine vergleichenden Schlüsse über die Verfahren ziehen, was doch größtes Interesse hätte. Uebrigens erscheint uns die Herstellung von brauchbarem Zelluloid aus 12,29 % N enthaltender Kollodiumwolle nicht sehr empfehlenswert.

Da meine frühere Abhandlung über das Thomsonverfahren (Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen 1912, Nr. 12 Seite 237) scheinbar nicht richtig verstanden worden ist, speziell was das Kapitel „Säureverlust" anbelangt, so glaube ich mich im Interesse der Allgemeinheit verpflichtet, diese Angelegenheit ein für allemal klarzustellen.

Ich greife im folgenden — um vollkommen neutral zu bleiben — nicht Beispiele aus der eigenen Praxis heraus, sondern begnüge mich mit Beispielen, die der Verfasser anführt, um daran zu zeigen, in wie weit solche Laboratoriumsversuche berücksichtigt werden dürfen. Zur Bekräftigung meiner damaligen Ausführungen entnahme ich dem Buche „Das Zelluloid" von Bonwitt (Union, Deutsche Verlagsgesellschaft Berlin 1912) noch zwei weitere Beispiele.

1. Beispiel „Das Zelluloid", Monographie, Seite 46 u. 47.

1 kg Baumwolle wurde in 51 kg Mischsäure im Thomsonschen Apparat nitriert. Die Mischsäure hatte folgende Zusammensetzung:

60,7 % H_2SO_4
24,8 % HNO_3
14,5 % H_2O

Es enthalten folglich 51 kg dieser Zusammensetzung:

$$\frac{51 \times 60{,}7}{100} = 30{,}957 \text{ kg } H_2SO_4 \text{ Monohydrat,}$$

$$\text{und } \frac{51 \times 24{,}8}{100} = 12{,}648 \text{ kg } HNO_3 \text{ Monohydrat.}$$

Die Abgangsäure I betrug laut Angaben 55 kg Säure von der Zusammensetzung

55,5 % H_2SO_4
22,3 % HNO_3
22,2 % H_2O.

Es enthalten folglich 55 kg dieser Zusammensetzung:

$$\frac{55 \times 55{,}5}{100} = 30{,}525 \text{ kg } H_2SO_4 \text{ Monohydrat.}$$

$$\text{und } \frac{55 \times 22{,}3}{100} = 12{,}265 \text{ kg } HNO_3 \text{ Monohydrat.}$$

Die Abgangssäure II betrug laut Angaben 20,8 kg Säure von der Zusammensetzung:

7,2 % H_2SO_4
3,3 % HNO_3
89,5 % H_2O

Es enthalten folglich 20,8 kg dieser Zusammensetzung

$$\frac{20{,}8 \times 7{,}2}{100} = 1{,}4976 \text{ kg } H_2SO_4 \text{ Monohydrat}$$

$$\text{und } \frac{20{,}8 \times 3{,}3}{100} = 0{,}6864 \text{ kg } HNO_3 \text{ Monohydrat.}$$

Es enthält also:

Abgangsäure I	30,5250 kg H_2SO_4	und	12,2650 kg HNO_3	Monohydrat
Abgangsäure II	1,4976 „ „	„	0,6864 „	„ „
zusammen:	32,0226 kg H_2SO_4	und	12,9514 kg HNO_3	Monohydrat

Während die frische ungebrauchte Mischsäure nur 30,957 kg H_2SO_4 und 12,648 kg HNO_3 Monohydrat enthielt!!!

2. Beispiel: Ebendaselbst Seite 47.

0,65 kg Seidenpapier wurde in 50 kg Mischsäure im Thomsonapparat nitriert. Die Säurezusammensetzung war:

59,8 % H_2SO_4
25,2 % HNO_3
15,0 % H_2O

50 kg Säure enthalten also 29,90 kg H_2SO_4 und 12,60 kg HNO_3 Monohydrat.

Abgangsäure I beträgt 41 kg à 57,9 % H_2SO_4 u. 23,3 % HNO_3
entsprechend 23,739 kg H_2SO_4 u. 9,553 kg HNO_3 Monohydrat

Abgangsäure II beträgt 23 kg à 34,8 % H_2SO_4 u. 13,9 % HNO_3
entsprechend 8,004 kg H_2SO_4 u. 3,197 kg HNO_3

Es enthält also:

Abgangsäure I	23,739 kg H_2SO_4	und	9,553 kg HNO_3	Monohydrat
Abgangsäure II	8,004 „ „	„	3,197 „	„ „
zusammen:	31,743 kg H_2SO_4	und	12,750 kg HNO_3	Monohydrat

während die frische Mischsäure nur 29,90 kg H_2SO_4 und 12,60 kg HNO_3 Monohydrat enthielt!!!

3. Beispiel: („Das Zelluloid" von Bonwitt, Seite 57.)

4 kg Baumwolle wurden in 400 kg Mischsäure im Thomsonapparat nitriert. Die Säurezusammensetzung war:

66,83 % H_2SO_4
13,49 % HNO_3
19,68 % H_2O

entsprechend 267,32 kg H_2SO_4 und 53,96 kg HNO_3 Monohydrat

Abgangsäure I (Muster I)	enthielt	211,617 kg H_2SO_4 und	38,682 kg HNO_3 Monohydrat
„ II (Muster 2—8)	„	63,525 „ „ „	12,795 „ „ „
Zusammen		275,142 kg H_2SO_4 und	51,477 kg HNO_3 Monohydrat

Während die frische ungebrauchte Mischsäure nur 267,32 kg H_2SO_4 und 53,96 kg HNO_3 Monohydrat enthielt!!!

Eine Diskussion erscheint hier wohl überflüssig. Da sich aber trotzdem immer wieder falsche Angaben, die auf gänzlicher Unkenntnis der Tatsachen beruhen, durch die Fachliteratur hindurch weiterschleppen, mögen noch folgende Beispiele angeführt und diskutiert werden.

Aus „Das Zelluloid" von Bonwitt, Versuch Nr. 2 Seite 58. Aus 400 kg frischer Mischsäure mit 265,92 kg H_2HO_4 (nicht wie dort irrtümlicherweise gedruckt 256,92) und 54,20 kg HNO_3 Monohydrat fließen nach der Nitrierung von 4 kg Baumwolle ab:

400 kg als Abgangsäure	I m. 238,76 kg H_2SO_4 u.	45,92 HNO_3	Monohydrat
24 „ „ „	II „ 9,22 „ „ „	2,15 „	„
260 „ „ „	III „ 7,52 „ „ „	2,20 „	„

Von diesen 3 Abgangsäuren kann allein die erste wieder direkt im Betrieb verwendet werden und zwar auch nur nach sehr starkem Zusatz höchst konzentrierter Mischsäure (resp. höchstprozentiger Salpetersäure und Oleum), da 9% Wasser zu eliminieren sind, während bei den andern beiden Nitriersystemen es höchstens 1—2% sind. Abfallsäure II und III können kaum an Säurefabriken zu annehmbarem Preise abgestoßen werden, da sie zu stark verdünnt sind. Wenn sie nicht zur Berieselung der Kondenstürme, wofür die Flüssigkeitsmenge allerdings den Bedarf um das Hundertfache übersteigt, verwendet werden oder im eigenen Betriebe konzentriert werden, wobei keinerlei Gewinn herausschaut, so bedeuten dieselben nur ein überaus lästiges Produkt.

Im Großbetrieb ist man daher gezwungen:

1. Die Abgangsäure I konzentrierter zu belassen und nicht unter einen Wassergehalt herunterzugehen, der mehr als 4—5% unter demjenigen der frischen Mischsäure liegt.

2. Die Abgangsäure II nicht unter einen Wassergehalt von 40—50% kommen zu lassen, wenn ein Verkauf derselben rentabel sein soll.

Aber selbst wenn man annehmen würde, daß

als Abgangsäure I 238,76 kg H_2HO_4 und 45,92 kg HNO_3 Monohydrat
und „ „ II 9,22 „ „ „ 2,15 „ „ „

erhalten werden und zu ihrem vollen Wert an Monohydraten gerechnet werden, so stellt sich der Säureverlust doch auf

Frische Mischsäure	265,92 kg H_2SO_4 und	54,20 kg HNO_3
— (Abg. I + II)	247,98 „ „ „	48,07 „ „
	17,94 kg H_2SO_4 und	6,13 kg HNO_3

für 4 kg Baumwolle. Für 1 kg Baumwolle also auf

4,48 kg H_2SO_4 und 1,52 kg HNO_3

gleich 6,00 kg Gesamtsäureverlust.

Es ist hierbei aber noch gar nicht in Betracht gezogen, daß der Wert der Abgangsäure II (mit 52,6% Wassergehalt) nicht mehr als die Hälfte ihres Gehaltes an Säuremonohydrat beträgt, wie ich dies schon in der oben erwähnten Abhandlung betonte. Und dies ist ja sehr begreiflich. Die Transport- und Aufbereitungskosten einer solch verdünnten Säure sind ganz unverhältnismäßig hohe.

Geht man nun soweit und rechnet, wie hier, noch eine Abgangsäure III mit noch nicht 4% Gesamtsäuregehalt, als wiedergewonnene Säure, so mußte konsequenter Weise auch das erste Waschwasser bei den beiden andern Nitriersystemen als wiedergewonnene Säure in Rechnung gestellt werden. Da bis heute jedoch die Wiedergewinnung aus solch verdünnten Säuren resp. saurem Wasser, in keiner Weise sich rentiert, so fällt diese Abgangsäure III ganz außer Betracht.

Gehen wir aber auch diesen Schritt noch weiter, so bleibt immer noch (ohne den Minderwert der Säure durch ihre Verdünnung zu beachten) ein Säureverlust an:

Frische Mischsäure	265,92 kg H_2SO_4 und	54,20 kg HNO_3
— { Abgangsäure I	238,76 „ „ „	45,92 „ „
„ II	9,22 „ „ „	2,15 „ „
„ III	7,52 „ „ „	2,20 „ „
	255,50 „ „ „	50,27 „ „
Säureverlust für 4 kg Baumwolle	10,42 „ „ „	3,93 „ „
Für 1 kg Baumwolle	2,60 „ „ „	1,00 „ „

gleich 3,60 kg Gesamtsäureverlust! Während man bei der Nitrierzentrifuge mit ca. 2,2—3 kg Gesamtsäureverlust rechnet, die Gesamtmenge der Abgangsäure aber eine hochprozentige Säure ist, die oft, falls vorher damit Schießwolle nitriert worden war, direkt zur Nitrierung von Kollodiumwolle dient.

Versuch Nr. 3 (Seite 50 daselbst) ergibt ganz ähnliche Werte, nämlich:

Die Frische Mischsäure

enthält	266,36 kg H_2SO_4 u.	54,52 kg HNO_3	Monohydrat
Abgangsäure I	237,96 „ „ „	46,16 „ „	„
„ II	9,27 „ „ „	2,10 „ „	„
„ III	7,87 „ „ „	2,22 „ „	„
	255,10 „ „ „	50,48 „ „	„

Der Säureverlust ist also
für 4 kg Baumwolle 11,26 kg H_2SO_4 u. 4,04 kg HNO_3 Monohydrat.

Für 1 kg Baumwolle also 2,81 kg H_2SO_4 und 1,01 kg HNO_3, gleich 3,92 kg Gesamtsäureverlust.

Hierbei ist wiederum noch gar nicht auf den niedrigeren, realen Wert der letzten Abgangsäuren Rücksicht genommen worden.

Damit hoffe ich zur Klärung der Frage über die Eignung des Thomsonverfahrens zur Herstellung von Nitrozellulose speziell von Zelluloidkollodiumwolle beigetragen zu haben, wäre jedoch sehr dankbar um ergänzende Beispiele und Daten aus der Praxis des geehrten Leserkreises. Kehren wir nach diesem etwas ausführlichen Exkurse zurück zum eigentlichen Thema.

Was den Wasch- und Stabilisierungsprozeß anbelangt, so ist dasselbe zu bemerken wie beim Nitrierprozeß: Die Beschreibung des Arbeitsganges entspricht wohl demjenigen für Kollodiumwolle zur Fabrikation von Pulver, keineswegs aber demjenigen von Zelluloidkollodiumwolle.

Auch beim Kapitel „Untersuchungsmethoden" sind zum Teil ganz veraltete Apparate angeführt, wie z. B. das Nitrometer, wie es Fig. 33 zeigt. Heute wird fast durchgängig das Gasvolumeter benutzt, welches ungleich schneller, sicherer und bequemer arbeitet.

Die Löslichkeits- und Viskositätsbestimmungen werden allgemein mit Alkohol-Kampferlösung ausgeführt. An dieser Stelle wären Beispiele aus der Praxis für brauchbare Zelluloidkollodiumwollen von großem Wert, ebenso wie es beim Kapitel Nitrierung sehr zu begrüßen wäre, dem angehenden Nitrierchemiker zu zeigen, wie er vorgehen muß, um auf kürzestem Wege, die für jeden einzelnen Rohstoff günstigsten Nitrierbedingungen zu finden.

Der II. Teil, die Herstellung des Rohzelluloids, entspricht in jeder Beziehung den zu stellenden Anforderungen. Anschaulich und klar behandelt er den komplizierten Arbeitsgang und weiß denselben durch eine Menge von Daten aus der Praxis zu begründen; auch die Ausstattung ist hier mustergültig. Vor allem hervorzuheben ist das Kapitel über Organisation und Statistik, dessen Ausführungen von größtem Wert sind für den angehenden Betriebsleiter. Es ist auch dieses Kapitel dasjenige, welches gegenüber dem Werk von Bonwitt wirklich viel Neues und Wissenswertes enthält.

Der III., IV. und V. Abschnitt sind äußerst kurz gehaltene, da dieselben eigentlich eine Spezialfabrikation für sich darstellen.

Der VI. Abschnitt ist leider auch wieder mehr theoretischer Natur und fußt zumeist auf Patentliteratur, zum kleinen Teil auf Angaben aus der Praxis, was in Anbetracht des noch ziemlich beschränkten Umfanges der Herstellung von Azetylzellulose auch nicht zu verwundern ist. Trotzdem scheint uns auch hier Bonwitt vorbildlicher zu sein.

Wenn diese Kritik dazu beitragen würde, daß bei einer eventuellen Neuauflage das Fehlende nachgeholt und das Bestehende zum Teil moderner gebracht würde, so ist ihr Zweck erreicht. Denn es gilt das Wohl der nachrückenden jungen Generation und damit das Wohl um die Zukunft unserer chemischen Industrie.

Verfahren zu Herstellung einer hartgummiähnlichen Masse. Wenjacit-Gesellschaft m. b. H. in Hamburg (Deutschland). Schweizerisches Patent 64241, Klasse 41. Eingereicht am 14. Sept. 1912.

Den Gegenstand vorliegender Erfindung bildet ein Verfahren zur Herstellung einer hartgummiähnlichen Masse, welche, ohne sich zu verändern, Temperaturen bis 300° Celsius verträgt, bei höherer Temperatur aber, ohne zu schmelzen, langsam zersetzt wird.

Dieses Verfahren beruht darauf, daß man Rohkreosot mit einer Alkalimetallseife zusammen in Reaktion bringt, die erhaltene Masse mittelst Formaldehyd kondensiert und das Kondensationswasser abdampft. Dem Kondensationsprodukt kann vor dem Abdampfen des Wassers ein Füllmittel, wie z. B. Zellulose, welches dem Endprodukt ein zelluloidähnliches Aussehen verleiht, zugegeben werden. Um dem Endprodukt ein hornähnliches Aussehen zu verleihen, kann der Masse vor der Kondensation mit Formaldehyd ein Eiweißkörper, wie z. B. Leim oder Gelatine, zugesetzt werden.

Zur Ausführung dieses Verfahrens kann man z. B. folgendermaßen vorgehen:

70 Gewichtsteile Rohkreosot werden mit 30 Gewichtsteilen Kaliseife zusammengegeben und auf offenem Feuer oder durch Dampfheizung bis zum Eintritt einer heftigen Reaktion erwärmt. Nach Beendigung dieser Reaktion, welche nahezu 20 Minuten dauert, wird die erhaltene flüssige Masse mit 15 Gewichtsteilen Zellulose vermengt. Sodann werden dem Gemenge unter stetigem Kochen langsam 50 Gewichtsteile Formaldehyd von 40 pCt. zugegeben und die Masse so lange gekocht, bis sie anfängt, sich zu verdicken, worauf sie in Formen gegossen wird. Die gefüllten Formen kommen in einen Trockenraum, wo das Kondensationswasser durch allmähliches Erwärmen von 30 auf 150° C. ausgetrieben wird. Dieses Trocknen der Masse ist nach zirka vier Tagen beendet.

Man kann auch die aus dem Rohkreosot und der Kaliseife erhaltene flüssige Masse in größeren Mengen zum voraus herstellen und erkalten lassen. Zur weiteren Verarbeitung dieser Flüssigkeit wird dieselbe mit dem Formaldehyd zusammen in einem verschließbaren Kessel auf zirka 95° C. erhitzt, bis die Reaktion eintritt. Um ein Ueberkochen während der Reaktion, welche zirka eine Stunde dauert, zu verhindern, wird die Heizung so lange vermindert, bezw. ganz abgestellt, da die Reaktionswärme meist genügt, die Reaktion zu Ende zu führen.

Anstatt Zellulose, welche der fertigen Masse ein zelluloidähnliches Aussehen verleiht, können der Masse vor der Kondensation

10 Gewichtsteile Leim oder Gelatine zugesetzt werden, welche dem Endprodukt ein hornähnliches Aussehen verleihen.

Die aus dem Kreosot und der Seife erhaltene flüssige Masse kann endlich auch gleichzeitig mit dem Formaldehyd in eine Form gebracht und diese im Autoklaven auf zirka 150—170° C. erhitzt werden, so daß ein Druck von zirka 6—8 Atmosphären entsteht. Nach 24stündiger Einwirkung dieser Temperatur und des Druckes ist die Masse fertig.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung einer hartgummiähnlichen Masse, welche, ohne sich zu verändern, Temperaturen bis zu 300° C. ververträgt, bei höherer Temperatur aber, ohne zu schmelzen, langsam zersetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß Rohkreosot mit einer Alkalimetallseife zusammen in Reaktion gebracht, die erhaltene Masse mittelst Formaldehyd kondensiert und das Kondensationswasser abgedampft wird.

Unter-Ansprüche:

1. Verfahren gemäß Patent-Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß dem Kondensationsprodukt vor dem Abdampfen des Kondensationswassers Zellulose zugegeben wird, um dem Endprodukt ein zelluloidähnliches Aussehen zu verleihen.

2. Verfahren gemäß Patent-Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Kondensation der aus dem Rohkreosot und Alkalimetallseife erhaltenen, flüssigen Masse ein Eiweißkörper zugesetzt wird, um dem Endprodukt ein hornähnliches Aussehen zu verleihen.

3. Verfahren gemäß Patent-Anspruch und Unter-Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, daß vor der Kondensation der Masse Leim zugesetzt wird.

4. Verfahren gemäß Patent-Anspruch und Unter-Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Kondensation der Masse Gelatine zugesetzt wird.

5. Verfahren gemäß Patent-Anspruch und Unter-Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Rohkreosot und Alkalimetallseife zusammen bis zum Eintritt einer heftigen Reaktion erwärmt werden, die erhaltene flüssige Masse nach Beendigung dieser Reaktion mit Zellulose vermengt und unter ständigem Kochen langsam mit Formaldehyd versetzt und so lange gekocht wird, bis sie anfängt, sich zu verdicken, worauf die Masse in Formen gebracht und darin durch allmähliches Erwärmen von 30 auf 150° C. getrocknet wird.

6. Verfahren gemäß Patent-Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man kalte, zum voraus in größerer Menge aus Rohkreosot und Alkalimetallseife hergestellte, flüssige Masse mit Formaldehyd zusammen in einem verschließbaren Kessel auf zirka 95° C. erhitzt, bis die Reaktion eintritt, worauf die Heizung vermindert wird, um die Reaktionswärme bis zum Ende der Reaktion allein wirken zu lassen.

7. Verfahren gemäß Patent-Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die aus Rohkreosot und Alkalimetallseife erhaltene Masse mittelst Formaldehyd direkt in Formen unter hohem Druck kondensiert wird.

8. Verfahren gemäß Patent-Anspruch und Unter-Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die aus Rohkreosot und Alkalimetallseife erhaltene Masse gleichzeitig mit Formaldehyd in Formen gebracht wird und diese im Autoklaven auf zirka 150—170° C. unter einen Druck von zirka 6—8 Atmosphären während 24 Stunden erhitzt wird.

Personalnotizen.

Mülhausen i. E. Prof. Dr. E. Bronnert, Direktor der Niedermorschweiler Filiale der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken in Elberfeld, wurde seitens der Société Industrielle de Mulhouse die Ehrenmedaille verliehen in Anerkennung seiner Verdienste um die Entwicklung der Industrie im Elsass und in Anerkennung seiner Erfindungen auf dem Gebiete der künstlichen Seide.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12o. K. 50 334. Verfahren zur Herstellung von Azidylzellulosen und deren haltbaren Lösungen; Zus. z. Pat. 203 178. Knoll & Co. Chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 1. II. 12.

38h. F. 36 252. Verfahren zur Holzkonservierung. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. 2. IV. 13.

39b. B. 71 484. Verfahren zur Darstellung von dem vulkanisierten Kautschuk ähnlichen Produkten. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 15. IV. 13.

39b. H. 63 235. Verfahren zur Trennung des wertvollen Kautschuks von kautschukartigen Nebenprodukten mit niedrigerem Molekulargewicht bei der Synthese des Kautschuks. Arthur Heinemann, London. 5. VIII. 13. (England 12. VIII. 12).

39b. R. 36 229. Verfahren zur Herstellung von Isoliermassen aus Lederabfällen. Deutsche Lederfußboden-Gesellschaft m. b. H., Berlin. 2. IX. 12.

39b. M. 51 857. Verfahren zur Herstellung fester elastischer Massen. Dr. Walter Meusel, Berlin. 24. VI. 13.

Erteilungen:

39b. 272 995. Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk aus den Milchsäften. Samuel Cleveland Davidson, Belfast, Irland. 9. XI. 12.

39b. 273 192. Verfahren zur Herstellung harzähnlicher Produkte. Joh. Jakob Buser, Zürich, Schweiz. 3. VI. 13. (V. St. Amerika. 14. 6. 1912.)

39b. 273 193. Verfahren zur Herstellung einer zum Ausballen von Schuhwerk geeigneten elastischen Masse. Franz Goertz, Schuhwarenhaus, M.-Gladbach 29. V. 13.

22g. 273 235. Verfahren zur Verbesserung der bindenden Eigenschaften der löslichen Stärke. Dr. Fritz Mirow, Hamburg. 20. IV. 13.

22g. 273 343 und 273 344. Unentzündliches und nicht explodierendes Lösungsmittel für eingetrocknete Oelfarben- und Lackanstriche; Zus. z. Pat. 234 264. Sigmund Schwimmer, Ofenpest. 12. VI. 13.

22h. 273 346. Verfahren zur Herstellung eines im Alkohol unlöslichen bezw. schwerlöslichen Siegel- und Flaschenlackes. Joseph von Jasinski, Warschau. 17. VIII. 13.

22h 273 347. Verfahren zur Gewinnung eines Leinölfirnisersatzes. Zus. z. Pat. 272 465. Fa. Ernst Fred. Waentig, Großenhain i. Sa. 28. II. 13.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. Mai 1914 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.-, Ausl. M. 22.-, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ○ Zusend. f. d. Redakt. an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bez. sow. für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heyse-Str. 26. | 4. Jahrgang Nr. 9

Walzen-, Stempel-, Form- und Hektographen-Massen.

Von Dr. F. Steinitzer in Fürstenfeldbruck.

Die Elastizität des Glyzerinleimes,[1]) die einzige Eigenschaft, welche er mit dem so vielfach verwendeten und wertvollen Kautschuk teilt, veranlaßte zahllose Vorschläge zur Herstellung von sogenannten Kautschukersatzmitteln, die besonders in der Patentliteratur aller Länder einen breiten Raum einnehmen. O. Kausch hat in seinen Aufsätzen über „Verfahren zur Herstellung plastischer Massen"[2]) die Zusammensetzung zahlreicher derartiger Ersatzmittel angegeben, von denen die Mehrzahl eine köstliche Naivität des chemischen, physikalischen und technischen Denkens ihrer Erfinder bekundet; die größte Zahl der gegebenen Vorschläge konnte denn auch nie in die Praxis übertragen werden. An der beschränkten Verwendungsmöglichkeit solcher Produkte ist vor allem die leichte Löslichkeit in Wasser und die starke Hygroskopität auch der sog. gehärteten Glyzerinleime schuld, die auch bei Zumischung wasserfester Körper bestehen bleibt.[3])

Abgesehen von einigen wenigen, des allgemeinen Interesses entbehrenden engen Spezialgebieten hat der Glyzerinleim seiner Elastizität wegen nur zur Anfertigung von Buchdruckwalzen, Formen für kaltgießbare Stoffe und Signierstempel Bedeutung erlangt, und ist besonders für den erstgenannten Zweck noch unentbehrlich.

A) Buchdruckwalzenmassen. Früher verwendete man Massen aus Leim und Syrup, jetzt allgemein Glyzerinleim mit Zucker, Sirup oder Melasse. Manche Massen enthalten geringe Mengen Tannin, Alaun, Kaliumbichromat zur Erhöhung des Schmelzpunktes, Seife, Chlorkalzium oder Chlormagnesium an Stelle eines Teiles von Glyzerin, ferner werden sie durch lösliche oder Pigmentfarben — meist rot oder schwarz — gefärbt. Seife und Chlorkalzium bezw. Chlormagnesium verschlechtern die Qualität, ein geringer Tanninzusatz, 10 bis 25 Gramm pro Kilo, empfiehlt sich für Walzen von Schnellpressen. Billiger erreicht man diese Härtung durch Zusatz von 100 ccm einer 10fach verdünnten Lösung von käuflichem 40prozentigen Formaldehyd auf 1 Kilo Leim (nicht Masse!) Die Verwendung von Melasse ist nicht zu empfehlen, weil sie oft recht wenig Zucker enthält, unangenehm riecht und weniger elastische Massen gibt, wie Lösungen von Abfallzucker.

Die Mengenverhältnisse Leim — Glyzerin — Zucker verändern sich je nach Art und Schnelligkeit des Laufes der Druckpressen. Lichtdruckpressen erfordern härtere Walzen, die also mehr Leim enthalten, als wie die von Rotationsmaschinen, diese wieder härtere wie Handpressen. Schnellpressenwalzen sollen im allgemeinen sehr elastisch und ziemlich weich sein, also viel Glyzerin enthalten, doch darf bei schnellaufenden Maschinen der Glyzerinzusatz nicht zu hoch sein, weil sich die Walzen bei dem raschen Gang erwärmen, zu weich werden und selbst schmelzen. Einige Mischungsverhältnisse sind folgende:

	Leim	Glyzerin. 26—28 Bé.	Zucker
Für kleinere und Handpressen	40 %	40 %	20 %
Lichtdruckpressen	50 „	35 „	15 „
Rotationspressen	45 „	40 „	20 „
Schnellpressen, weiche Walzen	30 „	60 „	10 „

Der Leim ist mit einem Wassergehalt von 10 bis 12 pCt, dem Durchschnitt käuflicher Ware, angenommen. Es soll nur eine gute Qualität verwendet werden, von Glyzerin raffinierte Ware, gelblich.

Zur Herstellung von Walzenmassen läßt man den — am besten zerschlagenen — Leim in der 3 bis 4fachen Menge Wasser — nicht zu hartes — quellen, bis er vollständig gleichmäßig durchdrungen ist und schmilzt ihn dann in einem Kessel im Wasserbade. Wenn alles geschmolzen, gibt man die nötige Menge Glyzerin und Zucker oder Sirup hinzu, rührt gut um, bis aller Zucker gelöst ist, und dampft unter fortwährendem Rühren ein, bis die Masse noch 20—30 pCt. Wasser enthält. Dies wird einmal festgestellt durch Wägen des Kessels, wobei zu beachten ist, daß Leim ungefähr 12 pCt., Glyzerin von 26 Bé. = 20,5 pCt., von 28 Bé = 13,0 pCt. Wasser enthält. Die Höhe, bis zu welcher die Flüssigkeit eingedampft werden muß, wird im Kessel markiert und bei weiteren Schmelzungen immer die gleiche Menge Material verwendet. Wenn der erforderliche Wassergehalt erreicht ist, so gibt man Härtungszusätze, wenn erwünscht, wie oben erwähnt, und

[1]) Der Einfachheit wegen sei hier immer nur von Glyzerinleim gesprochen, doch wird für alle genannten Zwecke, wenn nötig, auch Glyzeringelatine verwendet.

[2]) Kunststoffe 1911, Nr. 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12—18.

[3]) „ 1912, Nr. 1, S. 1.

Farbstoffzusätze, rührt gut um, bedeckt den Kessel und läßt ihn bei 70—80° 1 Stunde ruhig stehen. Der Schmutz, der eventuell in die Masse gelangt ist, setzt sich auf der Oberfläche der Masse an und man sorgt beim Ausgießen derselben dafür, daß er nicht in die Formen kommt, indem man ihn während des Gießens mit einem Löffel zurückhält. Man kann nun entweder unmittelbar Walzen gießen oder die Masse in beliebige Formen ausgießen und sie darin erstarren lassen.

Die Formen für Walzenguß bestehen aus innen glatt polierten Metallröhren, die auf drei Füßen senkrecht stehen, oben offen und unten mit einer Platte verschlossen sind, durch deren zentrale Bohrung eine eiserne Stange, die Walzenspindel, genau hindurchgeht bis zu einer auf ihr angebrachten Verdickung. An dem oberen Ende der Form wird die Spindel durch ein herausnehmbares Messingkreuz zentral festgehalten. Die Spindeln für kleine Walzen sind mit Einkerbungen versehen und werden außerdem noch mit einer feuchten Schnur umwickelt, damit die Masse gut auf ihnen hält. Größere Spindeln sind mit einem Futter aus Holz umgeben, das auch zweckmäßig mit Schnur umwickelt wird und zugleich Masse sparend wirkt. Vor dem Eingießen der Masse werden die Formen leicht eingefettet, aber ja nicht zu stark, weil die Walze sonst sog. Fettriefen, d. h. Eindrücke der durch die heiße Masse schmelzenden und an den Wänden der Formen herabrinnenden Fettropfen erhält. Die Walzen werden noch warm aus der Form genommen, weil sie nach vollständigem Erkalten zu fest sitzen. Leichte Hammerschläge auf die Rohrwände erleichtern das Herausziehen der Walzen.

Je nach Art und Schnelligkeit des Laufes der Druckpressen werden die Walzen nach gewisser Zeit bis zur Unbrauchbarkeit abgenützt, worauf sie unter Zugabe von 20—25 pCt. neuer Masse umgeschmolzen werden. Walzen, mit denen gewisse Farben, besonders Kopierfarben, aufgetragen werden, können nach dem Umschmelzen nur für die gleiche Farbe benutzt werden, weil diese durch die ganze Dicke der Schicht eingedrungen ist.

Nach längerem Gebrauche bezw. wiederholtem Umschmelzen hat die Masse soviel Oel aus dem Buchdruckfirnis aufgenommen, daß sie ungenügenden Zusammenhalt und mangelnde Elastizität zeigt. Sie ist dann nicht mehr in brauchbaren Zustand überzuführen, kann aber, wie später angegeben, anderweitig verwertet werden.

Trotz der einfachen Darstellungsweise der Buchdruckwalzen pflegen die meisten Druckereien die Massen von einer Fabrik zu beziehen, ja viele gießen nicht einmal die Walzen selbst, sondern lassen sie fertig kommen.

Leim und Glyzerin sind teure Stoffe, besonders letzteres steigt zuweilen sehr hoch im Preise. Man hat daher längst darnach getrachtet, eine Walzenmasse aus billigeren Materialien herzustellen und vielfach solche billige, aber auch unbrauchbare Massen auf den Markt gebracht. Eine gute, meines Wissens die einzige brauchbare Walzenmasse ohne Leim und Glyzeringehalt erhält man nach D. R.-P. Nr. 155733, demzufolge 35prozentige Chlorkalziumlösung und Reisstärke zu gleichen Teilen fünf Minuten lang kalt zusammengerührt werden, wobei eine dickflüssige Masse entsteht, die durch Stramin filtriert und in Formen gegossen wird, wo sie, besonders schnell bei gelindem Erwärmen, erstarrt. Die fragliche Patentschrift sagt über solche Walzen: „Umfangreiche Versuche haben dargetan, daß derartige Walzen bedeutend haltbarer sind als die bisher verwendeten. (Leim-Glyzerin-Zuckermassen). Sie sind auch viel widerstandsfähiger als diese gegen äußere Temperatureinflüsse und weisen eine große Geschmeidigkeit und Zugkraft auf."

Tatsächlich sind solche Walzen gut verwendbar, haben aber den Nachteil, daß sie nicht umgegossen werden können, wenn sie unbrauchbar geworden sind, sondern weggeworfen werden müssen. Allerdings sind sie sehr billig.

Eigenen Versuchen zufolge werden auch mit anderen Stärkesorten, selbst Mehlen, gute Walzen erhalten, ferner kann durch teilweisen Ersatz des Chlorkalziums durch Chlormagnesium die Härte der Walzenmasse in beliebiger Weise abgeändert werden. Magnesiumchlorid macht die Massen weicher und dünnflüssiger, sie erstarren erst nach längerer Zeit, was ein längeres und gründlicheres Mischen ermöglicht. Es erfolgt am besten in kleinen Mischmaschinen, eine Filtration durch Stramin ist dann unnötig.

B) Leimstempel. Kautschukstempel mit einigermaßen erheblicher Typengröße sind sehr teuer, weswegen man in solchen Fällen trotz ihrer geringen Haltbarkeit Leimstempel verwendet, sofern man nicht Blechschablonen vorzieht. Man stellt sie aus einem der Walzenmasse ganz ähnlichem Glyzerinleim-Zucker-Gemisch her, das nicht unter 50 pCt. Leim enthält, und in Formen aus lackiertem oder geöltem Gips, Metall oder Holz gegossen wird. Die Massen werden durch lösliche oder Pigmentfarben durchgängig gefärbt oder nach dem Formen mit Farbpulver bestäubt, meist nur rot oder schwarz. Durch Gießen in Metallformen mit feinpoliertem Grunde oder Holzformen mit Glasboden werden Stempel mit Hochglanzstempelfläche erhalten. Ein Zusatz von Formaldehyd, Tannin oder Alaun erhöht die Haltbarkeit etwas, vermindert aber die Elastizität. Mit Leimstempeln sollen nur fette Farben aufgedruckt werden, keine wasserlöslichen.

C) Formmassen. Zur Herstellung von Ornamenten, Figuren usw. aus kalt gießbaren Massen — es kommt hier vor allem Gips in Frage — werden Formen aus einer Glyzerinleimmischung verwendet, die den Walzenmassen sehr ähnlich sind. Sie enthalten:

Leim	. . . . .	= 40—50%
Glyzerin. 26—28 Bé		= 30—40 „
Zucker	. . . . .	= 15—20 „

Um das Ankleben der Gußmasse zu verhindern, werden die Formen geölt, d. h. mit Oel, meist Rüböl, bestrichen, gefirnißt, oder — für feinere Arbeiten — mit alkoholischer Schellacklösung lackiert.

Bestreichen mit Alaunlösung (10prozentig), Tanninlösung (5prozentig) oder Formaldehyd (10 käufl. Ware auf 90 Wasser) macht die Formen widerstandsfähiger, so daß sie die beim Abbinden des Gipses auftretende Erwärmung besser ertragen. In nicht derartig behandelte Formen darf der Gipsbrei erst eingegossen werden, wenn die Erwärmung schon größtenteils vorüber ist und die Temperatur nur mehr 25° beträgt. Nach öfterem Benützen werden die Formen hart und verlieren an Elastizität, weil das Gipsformstück trotz Lackierung oder Oelung immer etwas Glyzerin aufsaugt. Man muß die Formmassen dann unter Zusatz von etwas Glyzerin umschmelzen.

D) Hektographenmassen. Wegen ihrer engen Verwandtschaft mit den vorstehend beschriebenen Glyzerinleimmassen sollen die Hektographenmassen auch hier erwähnt werden, trotzdem bei ihnen weniger die Elastizität als das Aufsaugungsvermögen für Flüssigkeiten und die Eigenschaft, stets feucht zu sein, in Betracht kommt. Diese Massen erfordern daher einen beträchtlichen Glyzerinzusatz, andererseits können aber fein verteilte indifferente Stoffe, Kaolin, Kieselguhr usf. beigemischt werden. Auf Güte des Leimes bezw. der Gelatine ist Gewicht zu legen. Nachstehend einige Mischungsverhältnisse.

Leim, bezw. Gelatine	= 15 Teile	10 Teile	25 Teile	10 Teile
Wasser	= 20 „	40 „	50 „	20 „
Glyzerin v. 30 Bé.	= 60 „	50 „	90 „	50 „
Kaolin, Kieselguhr oder Blanc fix	= — „	2,5 „	10 „	10 „
Zucker	= — „	— „	10 „	— „

Ein Zusatz einer kleinen Menge Salizylsäure ist oft

vorgeschrieben, aber unnötig. In normal feuchten Räumen schimmeln Glyzerinleimmassen nicht. Dextrinbeimischung ist nicht zu empfehlen. Für die Herstellung von Hektographenblätter ist folgende Vorschrift[4]) empfehlenswert: 4 Teile bester heller Leim werden 6–8 Stunden in 5 Teile Wasser und 3 Teile Ammoniak gelegt, geschmolzen, 3 Teile granulierter Zucker und 8 Teile Glyzerin zugefügt, bis zum Sieden erhitzt und die Lösung mit breiten, weichen Pinseln auf Saugpapier aufgestrichen.

Hektographenmassen ohne Leim bezw. Gelatine sind billiger, aber sie geben viel weniger Abzüge und die alte Schrift ist nicht zu entfernen. Derartige Massen bestehen aus Kaolin oder Gips und Glyzerin. Auch Seifen, Alkali und Kalkseifen, wurden — ohne Erfolg — beigemischt.

Glyzerinersatzmittel. Der hohe und oft großen Schwankungen unterworfene Preis des Glyzerins hat speziell für die Zwecke der Glyzerinleimbereitung, zahlreiche Glyzerinersatzmittel hervorgerufen, von welchen der größte Teil ganz unbrauchbar ist, ein anderer Glyzerin zum Teil zu ersetzen vermag. Einen gleichwertigen Ersatzstoff, der Glyzerin in den beschriebenen Präparaten vollständig vertreten kann, gibt es zurzeit nicht. Der wichtigste Stoff, der Glyzerin teilweise ersetzen kann, ist der Zucker in Form von Sirup, Stärkesirup, Traubenzucker — und weniger gut — Melasse.

Konzentrierte Lösungen von Chlorkalzium und Chlormagnesium mit und ohne Beimischung von Zuckerlösung, die unter den verführerischsten Namen als Glyzerinersatz angepriesen werden, verhindern in großen Mengen das Erstarren des Leimes vollständig, wie alle löslichen Chloride in konzentrierter Lösung. In geringeren Mengen angewandt ergeben sie zwar feste, aber etwas klebrige Massen, die viel hygroskopischer sind als wie Glyzerinleim. Beide Salze dürfen zu Walzenmassen nur in geringer Menge, zu Form- und Hektographenmassen garnicht benützt werden.

Lösungen von Dextrinen und Pflanzenleimen, denen zur Vermeidung von Zersetzung und Gährung Desinfektionsmittel, wie Karbolsäure, Formaldehyd, Salizylsäure zugesetzt sind, kommen zahlreich als Glyzerinersatz auf den Markt. Sie können nur für Appreturzwecke zum Teil Verwendung finden.

Für Leim und Gelatine gibt es auch keinen teilweisen Ersatz. Der einzig mögliche, Agar-Agar, ist viel zu teuer und schwieriger zu verarbeiten, weil Agargallerte erst über 90° schmilzt.

Verwertung unbrauchbar gewordener glyzerinhaltiger Leimwasser. Bei Anfall genügender Mengen abgenützter Glyzerinleimmassen empfiehlt sich eine Aufarbeitung nach D. R.-P. Nr. 111914. Das Material wird durch eine Schneid- oder Reißvorrichtung in Stücke von 5 mm bis 10 cm Durchmesser gebracht und mit kaltem Wasser bedeckt, so daß auf 450 Teile Masse ungefähr 900 Teile Wasser kommen. Es wird 24—36 Stunden unter öfterem Umrühren eingeweicht, wobei ein Zusatz einer geringen Menge (30 g — 2,25 kg auf 45 Liter Wasser) löslichen Aluminium- oder Eisensalzes zur Erzielung einer klaren Lösung zweckmäßig ist. Der Leim, der bis 40 pCt. Wasser aufgenommen hat, wird von der Lösung getrennt, in Filterpressen ausgedrückt und noch einmal ausgezogen. Die zweite Lösung wird zweckmäßig zur Extraktion frischer Massen verwendet.

In der Lösung befinden sich Glyzerin und Zucker, die durch alkoholische oder saure Gährung getrennt werden, welche durch Hefe, Schimmelpilze oder Batterien eingeleitet wird. Bei der alkoholischen Gährung wird zur Bindung entstehender Säure etwas Marmorstaub zugesetzt. Wenn der Zucker vergohren ist, werden die unlöslichen Gährungsprodukte durch Filtration abgeschieden, und aus dem Filtrat Alkohol und flüchtige Säuren unter 100° abdestilliert. Der glyzerinhaltige Rückstand wird in bekannter Weise auf Glyzerin verarbeitet. Die ausgelaugte Leimmasse gibt einen vorzüglichen Dünger, sie kann aber auch an Leimfabriken zur Wiederverarbeitung auf Leim abgeführt werden.

Eine Abänderung des Verfahrens besteht darin, daß die ausgenutzten Walzen- etc. Massen in warmem Wasser gelöst und der Leim durch Tannin oder gerbstoffhaltige Lösungen ausgefällt wird. Dies erscheint weniger praktisch zu sein, da eine nur einigermaßen vollständige Ausfällung des Leimes in großen Flüssigkeitsmengen nicht durchführbar ist, da sowohl ein Ueberschuß an Leim wie ein solcher an Gerbstoff das entstehende Leimtannat löst. Außerdem ist Tannin sehr teuer und das Fällungsprodukt nicht verwertbar.

Die Untersuchung von Glyzerinleimen. Manche Druckereien und Gipsformereien würden sich viel Aerger mit ihren oft für sehr hohen Preis gekauften Walzen — bezw. Formmassen ersparen, wenn sie die paar Mark für eine Untersuchung aufwenden wollten. Wenn derartige Massen nicht zufriedenstellend sind, sollten sie immer zuerst auf Glyzerinersatzmittel untersucht werden, vor allem auf Chlorkalziumgehalt.

Der Gang einer vollständigen Untersuchung ist folgender:

1. Bestimmung unlöslicher Stoffe. Wenn die Massen nicht annähernd klar löslich sind — Trübungen sind nicht zu berücksichtigen — löst man 5 g in ungefähr 100 ccm heißem Wasser, filtriert durch ein bei 105° getrocknetes Filter oder Goochtiegel, wäscht gut mit kochendem Wasser nach und trocknet bei 105°. Unlösliche Stoffe sind fast stets nur Erdfarben oder Ruß.

2. Wasserbestimmung. In einer flachen Schale, am besten einer Nickelextraktschale, wird 1 g mit ca. 20 ccm Wasser gelöst, erst am Wasserbad eingedampft, dann bei 105° bis zur Konstanz getrocknet.

3. Glyzerin und Zucker. 2 g werden mit ca. 20 ccm. Wasser in einer Schale wie oben gelöst, 0,5 ccm Formaldehyd (10fach verdünntes 40prozentiges) zugegeben, auf dem Wasserbad eingedampft und ausgetrocknet. Nun übergießt man mit wenig Wasser, worauf sich nach kurzem Stehen der Rückstand leicht quantitativ aus der Schale entfernen läßt. Man bringt ihn mittelst Pinzette in eine kleine Reibschale und zerreibt ihn gut, dann spült man das Pulver auf ein Filter und wäscht Schale, Reibschale und Pinzette nach. An dem Trichterrohr ist ein kurzer Gummischlauch mit Quetschhahn befestigt und man wäscht nun in der Weise aus, daß man das Filter mit Wasser füllt, und dann nach 1/4 Stunde abläßt. 5—6maliges Auswaschen genügt. Das Filtrat wird auf 100 ccm gebracht, davon 50 in einen Meßkolben übergeführt, eingedampft, bei 105° getrocknet und gewogen. Nun wird verascht und wieder gewogen. Differenz = Zucker und Glyzerin. Eventuell zugesetztes Kalziumchlorid findet sich in der Asche und wird bestimmt. Wenn keines vorhanden, ergibt sich nur eine Spur Asche. Die restierenden 50 ccm, entsprechend 1 g Masse, werden auf ca. 10 ccm eingedampft, mit 2 g Quarzsand und 4 ccm Kalkmilch von 40 pCt. (10 g Kalk + 25 ccm Wasser) fast zur Trockne verdampft, und der Rückstand unter stetem Verreiben mit ungefähr 50 ccm Alkohol von 95 pCt. auf dem Wasserbade ausgekocht. Die trübe Flüssigkeit wird in einen 100 ccm-Kolben abgegossen und der Rückstand 3—4mal mit je 10—12 ccm Alkohol ausgekocht. Nach dem Erkalten wird auf 100 ccm aufgefüllt und filtriert. 80—90 ccm Filtrat, entsprechend 0,8—0,9 g Substanz, werden in einer Porzellanschale eingedampft, der Rückstand mit kleinen Mengen absoluten

[4]) Technische Rundschau, Berlin 05.

Alkohols aufgenommen und in einen Meßzylinder mit Stopfen nachgewaschen, bis die Menge 15 ccm beträgt. Man setzt nun dreimal je 7,5 ccm wasserfreien Aether zu und schüttelt jedesmal tüchtig. Die Flüssigkeit bleibt stehen, bis sie ganz klar geworden ist, dann dampft man sie in einem weithalsigen gewogenen Wägegläschen zur Trockne, nachdem man den Zylinder mit einer Mischung von 1 Volum absolutem Alkohol und 1,5 Volum Aether nachgewaschen hat. Im Wassertrockenschrank wird eine Stunde getrocknet und gewogen. Wenn Chlorkalzium nachgewiesen wurde, ist vor dem Versetzen mit Kalkmilch mit etwas Ammonkarbonat einzudampfen, wonach man wieder in ca. 10 ccm Wasser löst und wie oben verfährt.

Eine direkte Bestimmung des Zuckers und Ermittlung des Glyzerins aus der Differenz ist untunlich, weil in den oft verwendeten unreinen Sirupen auch Nichtzuckerstoffe vorhanden sind, die teilweise Fehlingsche Lösung reduzieren.

4. Leim. Wird aus der Differenz 1 g — (Wasser + Zucker + Glyzerin) berechnet. Wenn Unlösliches und Chlorkalzium vorhanden, ist dies natürlich auch abzuziehen.

5. Härtungsmittel. Alaun und Chromsalze sind in der Asche der Massen nachzuweisen; eine quantitative Bestimmung ist, der geringen Menge wegen, meist nicht nötig. Sie hätte auch in der Asche zu erfolgen.

Der Nachweis von Tannin und Formaldehyd wird am besten indirekt erbracht, indem man sich nach den Ergebnissen der Untersuchung eine Leim-Glyzerin-Zucker-Masse herstellt, deren Schmelzpunkt bestimmt und mit dem der untersuchten Masse wegleicht. Wenn letzterer mehrere Grade höher ist, darf auf Zusatz organischer Härtungsmittel geschlossen werden.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes schneidet man eine kleine Pyramide aus der Masse und bringt sie auf den Boden eines engen Reagenzglases, das mit Gummiring an einem Thermometer befestigt wird. Beide tauchen in ein mit Wasser gefülltes Becherglas mit Rührer. Als Schmelzpunkt sieht man die Temperatur an, bei welcher die Pyramidenspitze beginnt rund zu schmelzen.

Der gebleichte Schellack,

seine Herstellung, Untersuchung und Anwendung.

von Dr. Hans Wolff.) (Schluß.)

Ein Charakteristikum des gebleichten Schellack, (soweit er — und das ist wohl bei allen Handelsprodukten der Fall — mit Chlor gebleicht ist) ist der Chlorgehalt. Man findet wenig Angaben darüber in der Litteratur.[3]) Vaubel[4]) gibt an: bis zu 1,26 Proz. Meine Untersuchungen gaben Werte zwischen 0,8 und 2,4 Proz.; Zahlen zwischen 0,9 und 1,2 Proz. fand ich am häufigsten.

Charakteristisch für den gebleichten (wie ja auch für die anderen Schellacksorten) ist seine völlige Löslichkeit in Boraxlösung (3 proz. am besten) die auch zur leichten Erkennung grober Verunreinigungeu vorteilhaft verwendet werden kann.

Die Erkennung von Verfälschungen mit Boraxlösung wird zweckmäßig so ausgeführt, daß man den feingepulverten Schellack allmählich unter stetigem Rühren in eine siedende 3proz. Boraxlösung gibt. Die Abscheidungen werden am besten nach dem Abkühlen durch Abgießen der Lösung oder Abheben mit einem Löffel, Spatel oder dergl. getrennt und noch einmal mit Wasser unter Zusatz einer geringen Boraxmenge (etwa 0,2proz.) ausgelaugt. Die ungelösten Anteile können dann durch Lösungsproben, Konstanten und Variablen identifiziert werden. Dies Verfahren eignet sich indessen nur bei grobem Verschnitt des gebleichten Schellacks. Kleinere, unter Umständen auch nicht unerhebliche Mengen von Kolophonium können hierbei dem Nachweis entgehen.

Wertvoller ist für den Nachweis von Verfälschungen eine aufeinanderfolgende Extraktion mit Petroläther und Aether. In den Petroläther geht der größte Teil des Harzes über (bei Gegenwart von Kopal auch oft ein beträchtlicher Teil desselben) und in den Aether der größte Teil des Kopals. Kopal und Harz sind wohl die häufigsten Verfälschungsmittel für gebleichten Schellack, der nach meiner Erfahrung übrigens weniger verschnitten wird als die gefärbten Schellacksorten.

Der qualitative Nachweis von Kolophonium ist leicht durch den positiven Ausfall der Storch-Morawskischen Reaktion zu erbringen, die bei gefärbten Schellacken nicht einwandfrei ist. Auch folgendes einfache Verfahren, das ich früher a. a. O. zunächst für gefärbte Schellacke angegeben habe, hat sich gut bewährt: Eine Messerspitze des gepulverten Schellacks wird in einem Reagensglas mit Alkohol gelöst (ca. 2 ccm) und mit einigen cc Petroläther oder besser Leichtbenzin durchgeschüttelt. Das Reagensglas wird dann bis fast zum Rand mit Wesser gefüllt und der Inhalt durch mehrmaliges Umkehren des Reagensglases ohne Schütteln gemischt. Das sich oben absetzende Benzin wird klar abgegossen und mit 1—2 cm Kupferazetatlösung geschüttelt. Bei Gegenwart schon einer geringen Menge Kolophonium färbt sich die Benzinschicht grün. (Diese Reaktion an sich ist längst bekannt, wie ich zur Vermeidung von Mißverständnissen hier einfügen will; nur macht die Art der Extraktion, die ich vorschlug, die Reaktion bequemer und exakter, als andere bekannte Modifikationen). Auch Kopale lassen vielfach in das Benzin Säuren übergehen, die grüne Kupferverbindungen geben, deren Farbe aber von der Färbung durch Kolophonium bei einiger Uebung leicht zu unterscheiden ist.

Die quantitative Bestimmung kann nicht wie bei den gefärbten Schellacksorten mit Methoden, die auf der Absorption der Halogene (Jod oder Brom nach Langmuir bez. Vaubel), weil das Kolophonium, falls es schon im Rohmaterial zugegen war, durchaus wechselnde Halogenabsorptionsfähigkeit hat.

Allerdings wird Kolophonium meist erst nach dem Bleichen zugesetzt, da stärker kolophoniumhaltige Körner usw. Lacke sich sehr schwer und nur mit großem Chlorverbrauch bleichen lassen.

Empfehlenswert sind bei der quantitativen Harzbestimmung im gebleichten Schellack nur Extraktionsmethoden. Eine von mir für gefärbten Schellack ausgearbeitete Methode auf empirischer Grundlage hat sich auch für gebleichten Schellack bewährt.[5])

Für die quantitative Bestimmung von Kopal (es kommt hauptsächlich Manillakopal in Betracht) ebenso für die Auffindung anderer gelegentlich etwa auftretender Verschnittmittel lassen sich kaum allgemeine Regeln geben. Hier kann mit einiger Sicherheit nur mit „individuellen" Methoden Aufschluß gegeben werden.

Wichtig für die Bewertung des gebleichten Schellacks sind in erster Linie der Wassergehalt, die Säurefreiheit und die Spritlöslichkeit.

[3]) Ferner (nach Chem. Centr.-Bl. 1899 I 687) gibt an, daß nicht nur der gebleicte Schellack im ganzen, sondern alle seine durch Extraktionen etc. gewonnenen Teile chlorhaltig seien. Auch Tschirch hat dies festgestellt (s. d. bekannte Werk dieses Autors: Harze und Harzbehälter).

[4]) Chem. Zeitg. 1910, Nr. 112.

[5]) Farbenzeitung Jahrg. 16, Nr. 7, 1910.

Die Bestimmung des Wassergehaltes kann nicht durch einfaches Trocknen vorgenommen werden, da der wasserhaltige gebleichte Schellack bei relativ tiefen Temperaturen schmilzt und dabei Wasser einhüllt, das kaum vollständig zu entfernen ist. Nach meiner Erfahrung geht man am besten so vor[6]), daß der rasch gepulverte und sogleich gewogene Schellack zunächst einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann stufenweise auf höhere Temperaturen gebracht wird (mit der Maßnahme, daß diese jeweils unter der Schmelztemperatur bleiben) und endlich einige Zeit bei ca. 100° erhitzt wird. Man kann auch so vorgehen, daß man den Schellack in Alkohol löst und die Lösung von einer ziemlich großen Menge geglühten Seesandes aufsaugen läßt und dann zunächst bei 70—80°, schließlich bei 100° trocknet. Ich ziehe die erste Methode vor, da der Schellack unvermischt bleibt und eventl. für andere Verfahren weiter benutzt werden kann; auch sind die erhaltenen Werte bei richtiger Arbeitsweise übereinstimmender als bei der zweiten Methode.

Zur Bestimmung des Säuregehaltes, d. h. der Bestimmung an Mineral- oder wasserlöslichen Fettsäuren (Essigsäure z. B.) wird am besten der Schellack in sehr wenig neutralem Alkohol gelöst, in viel Wasser gegossen, dann zunächst mit Methylorange die Mineralsäure und mit Phenolphthalein weiter die organischen Säuren titriert. Die Säuremenge wird am zweckmäßigsten als Schwefelsäure oder Salzsäure (je nach Ausfall der qualitativen Reaktion) die organische als Essigsäure berechnet. Es sind mir bisweilen gebleichte Schellacke zu Händen gekommen, die zwar zunächst frei von wasserlöslichen Säuren waren, aber nach längerer Berührung mit Wasser (wohl durch Spaltung wenig beständiger chlorierter Anteile des Lackes) Salzsäure an das Wasser abgaben. Da auch solch Verhalten das Produkt minderwertiger macht, lasse ich den Schellack 24 Stunden in Wasser stehen und titriere dann. Für die nach dieser Zeit mehr gefundene Säure als bei der sofort vorgenommenen Bestimmung wählte ich den Ausdruck „abgespaltene wasserlösliche Säure"; für die sofort gefundenen: „präformierte wasserlösliche Säure".

Zur Bestimmung der Alkohollöslichkeit wäre nur zu bemerken, daß die Lösung zweckmäßig in der Kälte vorgenommen wird, da auch in der Praxis vielfach kalt gearbeitet wird. Der Alkohol sollte 96%ig sein.

Verwendung des gebleichten Schellack.

Dank seiner Härte und Elastizität findert der gebleichte Schellack eine vielseitige Anwendung, wenn auch zwei ausgedehnte Anwendungsgebiete mehr und mehr von den Zaponlacken erobert werden: Metalllacke und Glühlampenlacke.

Die Metallacke sind vielfach reine alkoholische Schellacklösungen, auch werden die Schellacklösungen komponiert mit solchen anderer Harze namentlich von Kopalen. Auch Kolophonium und venetianisches Terpentin finden Verwendung; doch empfehlen diese starksauren Harze sich weniger, da sie bei nicht sehr gut „polierten" Metallen leicht das Metall angreifen können (Kleine Mengen können aber Anwendung finden). Zur Erhöhung der Elastizität werden häufig den Metallspritlacken Zusätze, namentlich von fetten Oelen, Rizinusöl und dergl. gegeben. Neuerdings werden auch Zaponlacke mit Schellackmetallacken kombiniert oder Zelluloidabfälle in kleineren Mengen dem Spritlacke evtl. mit Hilfe eines geeigneten Lösungsmittels zugefügt.

Bei der Verwendung von Schellack zu Metalllacken ist vor allem auf völlige Abwesenheit von Mineralsäure zu achten, ebenso sollte man auch auf die Abwesenheit abspaltbarer wasserlöslicher Säure sein Augenmerk richten. Es ist mir in manchen Fällen gelungen, bei an sich säurefreiem Schellack, durch die Feststellung von abspaltbarer Säure den Nachweis zu führen, daß diese letztere an Verfärbungen, am Erblinden etc. von Metallflächen die Schuld trug.[7])

Die Lampenlacke dienen zum Ueberziehen von elektrischen Glühlampen, namentlich kommen matte und gefärbte Lacke, als sogenannte „Tauchlacke" in Verwendung. Die Mattierungen werden auf sehr verschiedenen Wegen erzielt. Teils sind es organische Stoffe, vor allem Wachs- und Stärkezusätze, die den Effekt der Mattierung hervorrufen, teils werden anorganische Stoffe für sich oder in Verbindung mit organischen für derartige Zwecke benutzt; es seien Lithopone und fettsaure Tonerdesalze als Beispiele genannt. Von den anorganischen Farben dürfen, um eine zu große Lichtabsorption zu vermeiden, nur sehr geringe Mengen verwendet werden.

Auch kann man durch die Wahl geeigneter flüchtiger Zusätze zum Lösungsmittel, namentlich solcher, die beim Verdunsten des Alkohols den Schellack nicht mehr vollständig zu lösen imstande sind, Matteffekte erzielen; so finden z. B. Benzin, Benzol, chlorierte Kohlenwasserstoffe u. a. m. für diesen Zweck Verwendung. Auch für die Herstellung gefärbter Lampenlacke ist häufig eine völlige Neutralität nötig, da viele der in Verwendung kommenden Anilinfarben, die eine große Brillanz aufweisen müssen, säureempfindlich sind.

Bei den bisher genannten Lacken und den meisten folgenden sollten nur Lösungen verwendet werden mit hochgradigem Spiritus, ebenso soll auch der Schellack vorher durch Mahlen und Ausbreiten an der Luft von dem Wasser möglichst vollkommen befreit werden. Abgesehen davon, daß stark wasserhaltiger Lack nicht mit vollem Glanze zu trocknen pflegt, kann bei den Metalllacken durch zurückgehaltenes Wasser im Laufe der Zeit der Glanz erheblich nachlassen, oder gar Einwirkung auf das Metall stattfinden. Daß auch bei den Lampenlacken die Zaponlacke die Stelle der früher ausschließlich verwendeten Sprit- insbesonders Schellacke angenommen haben, wurde bereits erwähnt.

Die wichtigste und ausgedehnteste Anwendung des gebleichten Schellack sind Ueberzuglacke und Polituren, Etikettenlacke, Lacke zum Ueberziehen von Strohhüten, Lacke zum Ueberziehen von photographischen Platten und zum Lackieren von Bildern werden soweit es sich um farblose Lacke, weiße Lackfarben oder Lacke mit zarten Farbtönen handelt, sehr häufig mit Hilfe des gebleichten Schellack, teils für sich, teils in Kombinationen mit anderen Harzen wie Kopale, Kolophonium, Sandarak, Mastix hergestellt, ebenso wird für die Flaschenkapsellacke besonders für weiße Kapseln gebleichter Schellack verwendet. Solchen Ueberzugslacken werden ebenfalls vielfach geschmeidig machende Zusätze gegeben, zu denen unter anderem auch das venezianische Terpentin und seine Imitationen ausgedehnte Verwendung findet.

Polituren sogenannter naturfarbiger oder hellgebeizter Hölzer werden ebenfalls mit Hilfe von gebleichten Schellacklösungen meist wohl ohne jeden Zusatz fremder Harze ausgeführt. Gerade bei der Verwendung des Schellacks für diesen Zweck ist in Streitfällen eine Entscheidung nur auf Grund praktischer Versuche möglich, denn die Politurfähigkeit kann bei nicht sorgfältigem Bleichen sehr ungünstig beeinflußt werden. Wer über die Eignung eines Schellacks zu diesen Zwecken ein Gutachten abgeben will, sollte sich nicht auf das Urteil

[6]) s. a. Farbenzeitung Jahrg. 18, Nr. 26, 1913.

[7]) Daum gibt den mit Essigsäure gefällten gebleichten Lacken für diese Zwecke den Vorzug; doch kann wohl freie Essigsäure ebenso Schaden anrichten wie freie Salzsäure. Nur bei manchen mit Anilinfarben hergestellten Spritlacken wäre freie Essigsäure weniger gefährlich als Salzsäure.

von Tischlern verlassen, denn selbst tüchtige Polierer sind bei solchen Vergleichen, wie Verfasser wahrzunehmen oft Gelegenheit hatte, nicht imstande, vergleichende Versuche sinngemäß durchzuführen. Der Chemiker, der mit solchen Dingen zu tun hat, sollte sich nicht scheuen, damit er selbst ein klares Urteil gewinnt, einmal eine zeitlang zu einem Polierer in die Lehre zu gehen und sich einige Uebung im Polieren anzueignen.

Außer für die genannten Zwecke findet der gebleichte Schellack noch Verwendung bei der Herstellung heller oder zartfarbiger Siegellacke, endlich bei der Herstellung von Kitten für vielerlei Zwecke, so für gewisse Arten von Porzellankitten und für Glaskitte bei denen Schellack vielfach mit anorganischen Füllmaterialien gemischt und geschmolzen oder mit Sprit zu einer Paste verarbeitet wird. Auch bei solchen Kitten werden andere Harze, Wachse, gern auch venetianisches Terpentin als Zusätze verwendet.

Kitte für Zelluloid werden ebenfalls mit Hilfe des gebleichten Schellacks (bei hellen Waren) hergestellt. Diese sind kaum als eigentliche Kitte anzusprechen; sie sind vielmehr das Zelluloid erweichende Lacke, mit denen die Bruchstellen bestrichen und dann in erweichtem Zustande aufeinandergepreßt werden. Zu solchen Zelluloidkitten werden meist sehr verdünnte Lösungen die etwa 5—15% Schellack enthalten verwendet. Häufig wird auch ein Zusatz von 2—3% Kampfer bei Zelluloidkitten gemacht.

Zum Schlusse sei der Anwendung des Schellacks zu Lederlacken und vor allem der zu hellen Hut- und Lederappreturen gedacht. Letztere sind wässerige Schellacklösungen in denen Soda, Pottasche oder auch Ammoniak oder Borax die Lösung bewirken. Die Verhältnisse werden zweckmäßig etwa so gewählt, daß 5mal so viel Wasser als Schellack und der vierte bis fünfte Teil dessen Gewicht an Borax verwendet wird. Für die Lederappreturen werden auch andere Stoffe: Harze, Wachse und dergl. teils in Lösung, teils in Emulsion zugegeben. Auch als Bindemittel für zartere Lederfarben werden Kompositionen benutzt mit wässerigen Lösungen des gebleichten Schellack.

Azetylzellulosen.

Herstellung, Eigenschaften und Verwendung.

Von L. Clément und C. Rivière, Ingenieur-Chemiker, übersetzt nach der Veröffentlichung in Comptes rendus 1913 und mit Anmerkungen versehen von Dr. Walter Vieweg. (Fortsetzung.)

Heterogenes Gleichgewicht.

Bei der Azetylierung im heterogenen Medium läßt man Essigsäureanhydrid auf Zellulose in Gegenwart eines Katalysators und einer neutralen Flüssigkeit, in welcher die gebildete Azetylzellulose sich nicht löst, einwirken. Bei diesem Verfahren scheint die Zellulose ihr Aussehen nicht zu verändern. Alle Katalysatoren können angewendet werden. Die verschiedenen neutralen, zu diesem Zwecke verwendeten Flüssigkeiten sind: Benzol, Toluol, Aether (Bad. Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 184 201/1904 und franz. Pat. 347 906), Tetrachlorkohlenstoff (Lederer D.R.P. 200 916/1905 und franz. Patent 374 370). Auch das amerikanische Patent 854 374/1905 von Mork gehört hierher. Als ein Verfahren nach dem heterogenen Gleichgewicht ist auch das der Société chimique des usines du Rhône zu erwähnen (franz. Pat. Nr. 437 240), bei welchem man das Essigsäureanhydrid in Form seiner Dämpfe auf die Zellulose einwirken läßt. Man mäßigt die Reaktion, indem man bei niedrigem Drucke arbeitet und mit inerten Gasen verdünnt. Beispiel: Man imprägniert 100 Gramm Baumwolle mit 20 Gramm einer wäßrigen, dreiprozentigen Schwefelsäure; die Essigsäureanhydriddämpfe läßt man bei 59° drei Stunden lang darauf einwirken.

Diese Verfahren der Azetylierung bei heterogenem Gleichgewicht sind deshalb wirtschaftlich, weil man durch bloße Filtration oder durch Ausschleudern in der Zentrifuge sofort die Azetylzellulose von dem Azetyliergemisch trennen kann. Letzteres fraktioniert man dann in Säure und Anhydrid der Essigsäure. Die Azetylzellulose wird zunächst mit neutralen Flüssigkeiten gewaschen, dann mit Wasser, und schließlich getrocknet.

Gemischte Ester.

Aceto-Nitrozellulose. In Gegenwart von Essigsäureanhydrid oder Azetylchlorid und Schwefelsäure verliert die Nitrozellulose allmählich ihre salpetersauren Gruppen, indem letztere durch Azetylgruppen ersetzt werden; die Substitution kann fast vollständig sein. Die Reaktion wird durch leichtes Erwärmen begünstigt. (D.R.P. 179 947 und franz. Pat. 368 766, beide von Lederer.) Umgekehrt können die Azetylgruppen durch Salpetersäuregruppen ersetzt werden. (C. Häussermann, Z. f. angew. Chemie 23 [1910], S. 433—441.) Man konnte bis 11,5% Stickstoff auf diese Weise in das Molekül der Azetatzellulose hineinbringen. — Azetoformiat der Zellulose. Das Anhydrid der Essigsäure und die 100%ige Ameisensäure geben ein gemischtes Anhydrid, welches sich leicht zersetzt. Bei großer Vorsicht kann man damit einen gemischten Ester der Zellulose herstellen. — Azeto-Butyrat entsteht, wenn man Zellulose und ein Gemisch der Anhydride von Essigsäure und Buttersäure oder mit einem Gemisch Gemisch von Magnesiumbutyrat, Azetylchlorid und Essigsäureanhydrid erwärmt. — Zur Herstellung des Azeto-Palmitates der Zellulose mischt man das Magnesium-Palmitat innig mit Zellulose, dann wird dieses Gemisch gut getrocknet und Essigsäureanhydrid und Palmitylchlorid zugegeben; um die Reaktion zu mäßigen, fügt man Nitrobenzol zu. Die allgemeine und einfachste Methode zur Herstellung gemischter Ester besteht darin, das Gemisch der zwei Säureanhydride in Gegenwart eines Kondensationsmittels zu benutzen. — Sulfoazetylzellulose. Die Sulfoester der Zellulose entstehen immer mehr oder weniger, wenn man als Kondensationsmittel Schwefelsäure oder ihre Derivate benutzt. Cross, Bevan und Briggs haben 1905 auf den nachteiligen Einfluß der Schwefelsäure hingewiesen (vergl. auch Knoll D.R.P. 196 730—201 910/1907; Lederer franz. Pat. 371 357/1906). Es handelt sich um sekundäre Reaktionen, welche die Durchführung der Azetylierung außerordentlich delikat und schwierig machen, und zwar um so mehr, als die Kondensationsmittel das Zellulosemolekül stark abbauen. Die Sulfoazetate der Zellulose sind Ester, die nicht plastisch sind, sie geben sehr zerbrechliche Produkte, die sich von selbst zersetzen. Ebenso werden Nitrozellulosen durch die Gegenwart von Sulfonitrozellulose unbeständig.[12]) Wenn man Zelluloseazetat, welches Sulfoester enthält, lange Zeit hindurch mit Wasser kocht, so reichert sich dieses Wasser allmählich mit verdünnter Schwefelsäure, die abgespalten wurde, an.

[12]) In den sog. Chardonnet-Kunstseiden hat man Schwefelsäure festgestellt. (Hermann, Kgl. Materialprüfungsamt 1909. — Stadlinger, Kunststoffe November 1912).

Um diese vielen Zufälle zu verhindern und um die Durchführung der Reaktion einfacher zu gestalten, haben wir den Gedanken gehabt, Kondensationsmittel zu verwenden, die nicht sauer sind. Halogene, wie Brom und deren Verbindungen reagieren auf Hydrozellulose in Gegenwart von Essigsäureanhydrid, was wir mit Erfolg versucht haben (franz. Pat. 433 507 und 449 253). Man erhält so Produkte von hoher Plastizität und von bemerkenswerter Festigkeit. Die Abwesenheit einer sekundären Reaktion ist die Ursache, daß die so erhaltenen Azetate und andere Ester der Zellulose wahrhaft echte, reine Ester der Zellulose sind.

Von der chemischen Konstitution der Zellulose und ihrer Ester hängen die kolloidalen Eigenschaften der Lösungen ab.

Hydrolyse der Azetylzellulosen. Um die Löslichkeit und die allgemeinen Eigenschaften der Azetylzellulosen zu verändern, unterwirft man diese einer Nachbehandlung, welche den Zweck hat, sie teilweise zu hydrolysieren. So behandeln die Farbwerke Bayer & Co. die Azetate der Zellulose mit sauren Lösungen (franz. Pat. 371 447/1911 und engl. Pat. 24 067 1906. Alkalische Lösungen haben eine ähnliche Wirkung (Mork engl. Pat. 20 672/1910 und franz. Pat. 416 752). Bei anderen, zeitlich älteren, Verfahren bringt man im Gegensatz hiezu in das Azetyliergemenge selbst saure Lösungen (Miles franz. Pat. 358 079/1905), amerik. Pat. 838 350/1904. Chem. Fabrik von Heyden, franz. Pat. 438 649; und sogar Alkohol wurde verwendet (Danzer, franz. Pat. 428 554, Lederer, franz. Pat. 441 864).

Eigenschaften der Azetylzellulosen.

Die Azetylzellulosen haben je nach der Darstellung verschiedenes Aussehen . Nach den Lösungsmethoden erhält man infolge der Ausfällung mit Wasser oder mit anderen Flüssigkeiten das Produkt in weißen Flocken, welche in getrocknetem Zustande schwammförmig und zerreiblich sind; bei den Methoden, bei welchen eine Lösung der Zellulose nicht eintritt, sieht das gebildete Zelluloseazetat so aus wie die angewandte Zellulose. Es fühlt sich beim Berühren ein wenig trockener an und die Fasern sind zerbrechlicher. Die Dichte der Azetylzellulose beträgt 1,2.

Löslichkeit. Die Azetylzellulose (nach dem einen oder anderen Verfahren hergestellt) ist nur löslich in Essigsäure, in einer Mischung von Chloroform und Alkohol (10% Chloroform) und im symmetrischen Tetrachloräthan ($CHCl_2 - CHCl_2$) allein oder im Gemisch mit Alkohol (Lederer D. R. P. 175 379/1904, franz. Pat. 352 897 und D. R. P. 188 542, 1905). Eichengrün, Zusatz 13 237 z. franz. Pat. 419 530), ferner in Phenol, Guajakol und in den Produkten der Trockendestillation des Holzes (Walker, amerik. Pat. 774 713).

Nach der Hydrolyse der Azetylzellulosen haben sich diese Löslichkeiten in den bereits mitgeteilten Lösungsmitteln vergrößert, ferner kommen weitere Lösungsmittel in Betracht: Azeton, Methylformiat (Wohl, franz. Pat. 425 900 und D. R. P. 246 657, 1910; Mork, amerik. Pat. 972 464/1910); die Essigsäureester der ersten Glieder der Alkohole in der Fettreihe wie Essigsäure-Aethylester, die Ester des Glyzerins, wie Mono- und Dichlorhydrin und Epichlorhydrin, Mono-, Di-, Tri-Azetin (Cie. française du Celluloid, franz. Pat. 440 955), der Diphenyläther des Glyzerins (Danzer, engl. Pat. 13 239/1912), das Chlorhydrin des Glykols (Bad. Anilin- und Sodafabrik), Nitromethan (Fischer, D. R. P. 201 907/1907), das Diazetat des Resorzins (Lederer, engl. Pat. 8945/1909), die Ameisensäure (Fürst Guido Donnersmarcksche Kunstseide- und Azetatwerke, franz. Pat. 400 652, D. R. P. 237 718/1907).

Diese verschiedenen Lösungsmittel sind für Herstellung von plastischen Massen wichtig, in dieser Beziehung müssen auch noch folgende Stoffe genannt werden: Chloralhydrat, Phenol, Azetamid (Lederer, franz. Pat. 319 724/1902), die Aether und Sulfoäther der Phenole, Kresole usw. (Merkens und Manissadjian, franz. Pat. 414 680), das Triphenyl- und Trikresyl-Phosphat (Lindsay, franz. Pat. 415 517), Triphenylphosphat und Harnstoff (Lindsay, franz. Pat. 415 518), das Azetyl-Laktat und das Methylazetanilid (Eichengrün, franz. Pat. 418 744), das Mannol oder Azetylmethylanilin. Alle diese Patente leiten sich vom allgemeineren Patent der Farbwerke Bayer ab (franz. Pat. 317 008/1901), in welchem die Hinzufügung von Kampfer oder eines Kampferersatzmittels zur Azetylzellulose beansprucht wird, um eine plastische Masse herzustellen.

Warmer Alkohol ist ein Lösungsmittel für gewisse Azetate (Farbwerke Bayer, D. R. P. 18 537, 1901, franz. Pat. 317 007/1911 und Zusatzpat. 14 425. Zu Zinkchlorid zugefügter Aethylalkohol ist ebenfalls ein Lösungsmittel für Azetylzellulose. Die Lösung bleibt bei gewöhnlicher Temperatur flüssig (Farbwerke Bayer, D. R. P. 256 922/1911), Methylalkohol und Benzol, die man in dem Verhältnis von 20 Kilo Methylalkohol und 20 Kilo Benzol mischt, lösen 2 Kilo Azetylzellulose in der Wärme auf (Reeser, frz. Pat. 411 126 und Zusatzpat. 12 388; engl. Pat. 12 976/1909). Alkohol und Kohlenwasserstoffe sind in der Wärme Lösungsmittel für das Azetat (Eichengrün, franz. Pat. 412 799)[13]) Man erhält bei gewöhnlicher Temperatur eine fast flüssige Masse, wenn man Dichlorhydrin oder Triazetin oder flüssige Lösungsmittel hinzufügt. — Pentachloraethan und Alkohol (Farbwerke Bayer, französ. Pat. 417 250 u. engl. Pat. 4364/1910), Dichloräthylen u. Alkohol (frz. Pat. 418 309) sind gleichfalls Lösungsmittel. Trichloräthylen oder Perchloräthylen, welches man zu Mono- oder Polyphenolen hinzugefügt hat, gibt ebenfalls Lösungsmittel für Azetylzellulose (Koller, franz. Pat. 440 143).

Azetylzellulose ist unlöslich in Methyl- und Aethylalkohol, Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Aether.

Die Untersuchung auf Viskosität der Lösungen kann man im Viskosimeter von Cochius vornehmen, in welchem man die Anzahl Sekunden zählt, welche eine Luftblase braucht, um sich in vertikaler Richtung im Kollodium zwischen zwei markierten Strichen unter dem Einfluß des Auftriebs bewegt.

Bemerkung 7.

Physikalische Eigenschaften. Die Zellulose-Azetate verbrennen mit kleiner Flamme und

Bemerkung 7. Geeignet erwiesen hat sich auch ein Viskosimeter nach Ostwald in etwas vergrößerter Dimension mit weiter Kapillare (vergl. „das Zelluloid" von Piest, Stich und Vieweg, Halle, 1913, S. 76). Dieses Viskosimeter beruht darauf, daß die Zelluloseazetatlösung aus einer hohlen Glaskugel durch ein enges Rohr hindurchläuft. Es ist U-förmig gebogen, der eine Schenkel, besteht aus Kugel- und Kapillarrohr, der andere Schenkel und der Verbindungsteil aus einem weiten Rohre nebst Kugel, welche den durch die Kapillare hindurchfließenden Kugelinhalt aufnehmen. Die Zeit, welche die Zelluloseazetat-Lösung braucht, um durch die Kapillare hindurchzufließen, wird mit einer Sekunden-Stechuhr gemessen. Vieweg.

[13]) Hierzu schreibt uns Dr. A. Eichengrün: Die Grundlage der ganzen heutigen Industrie von nicht brennbarem Zelluloid ist mein Gelatinierungs-Verfahren mit Alkohol-Benzol oder analogen Mischungen. Dieses Patent ist in Deutschland im Jahre 1909 angemeldet, in Frankreich infolge der Priorität erst Januar 1910; inzwischen hat Reeser illoyaler Weise angemeldet, so daß ich dessen Patente in Frankreich, England usw. auf dem Prozeßwege vernichten lassen mußte. — Dadurch, daß in vorliegendem Aufsatz in erster Linie die französischen Patente berücksichtigt wurden, ergibt sich oft ein unrichtiges Bild.

schmelzen beim Verbrennen. Es ist sehr leicht, die Gegenstände, welche aus diesen Zelluloseestern hergestellt sind, unverbrennlich zu machen, wenn man verschiedene Stoffe zusetzt, u. a. die Ester der Phosphorsäure mit Phenol oder dessen Homologen, das Triphenyl- und Trikresylphosphat.

Die Azetylzellulose ist ein ziemlich wasserdichtes Material; je weiter die Azetylierung fortgeschritten ist, d. h. je mehr Hydroxylgruppen verestert sind, um so stärker ist die Undurchlässigkeit.

Aus Versuchen, die wir an Azetylzellulosehäuten angestellt haben, geht die spezifische Reißfestigkeit hervor, bei unserm Versuch hat sich der ursprüngliche Festigkeitswert um 32% verringert, nachdem die Azetatzellulose mehrere Stunden in Wasser gelegen hatte. Die Zahlen der Verlängerung beim Bruch (Bruchdehnung) haben sich um 21% vergrößert. Diese Versuche haben weiter unten folgende, bereits anderen Ortes[14]) veröffentlichte dynamometrische Kurven ergeben.

Die Zellulose und besonders die aus den Lösungen der Thiokarbonate der Zellulose (Viskose) regenerierte Zellulose ist für Wasser außerordentlich durchlässig.

Die Viskosehäute geben graphisch folgende dynamometrische Kurven:

Fig. 1.
Dynamometrische Kurven von Viskosehäuten:

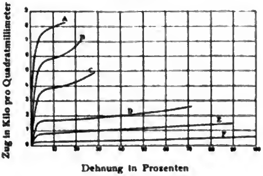


Fig. 1.

Erklärung zu Fig. 1.
A Viskose trocken
B " normal
C " bei 12% Luftfeuchtigkeit
D " bei 35% "
E " bei 56% "
F " sehr feucht.

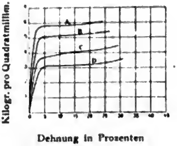
[14]) Clément et Rivière, Caoutchouc et Gutta-percha vom 15. Mai 1911.

Auf der Kurventafel sieht man die fortschreitende Verringerung des spezifischen Widerstandes mit der Vergrößerung des Feuchtigkeitsgehaltes der Haut.

Die dynamometrischen Versuche können sowohl mit dem Dynamometer der Firma Schopper, welches bei den Zerreiß-Versuchen des Papiers benutzt wird, angestellt werden, als auch mit dem Dynamometer von Cheneveau und Heim für Kautschukversuche.

Wir bringen z. B. Reißversuche an kinematographischen Films, die aus Zelluloseazetat hergestellt sind, zur Darstellung.

Fig. 2 und 3.
Dynamometrische Kurven von Films aus Azetatzellulose.



A Zelluloid trocken
B " feucht
C Azetylzellulose trocken
D " feucht

Fig. 2.

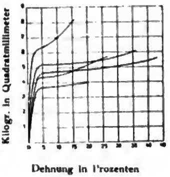


Fig. 3.

(Schluß folgt.)

Ueber Papier- und Zellstoffgarne.

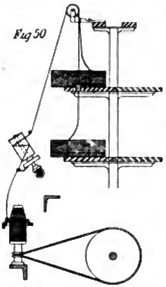
Regierungsrat Dr. K. Süvern, Berlin-Lichterfelde.

(Fortsetzung von Seite 129).

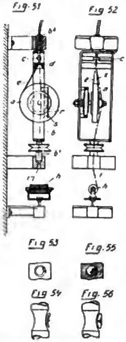
Bei der Einrichtung zur Herstellung von Fäden oder Schnuren aus Papier, die Th. A. Boyd in Glasgow in der britischen Patentschrift 4642 vom Jahre 1907 beschreibt, wird der von den Rollen 10' ablaufende Papierstreifen über die Rolle 13 (Figur 50) geleitet, geht unter der Führung 11 hindurch und gelangt auf die Lieferwalze 6. Sie wird mittels des Zahnrades 7 von der Welle 9 aus, die sich über die ganze Länge der Vorrichtung erstreckt, in Umdrehung versetzt. Der Papierstreifen geht durch das Auge 9 nach einem Ringspinner, der aus der Spindel 1, der Spule 2 und dem Ring 5 besteht und von der Schnurscheibe 4 aus angetrieben wird. Die von dem Ringspinner dem Papierstreifen gegebene Drehung setzt sich nach oben bis zu der Lieferwalze 6 fort, hebt den Streifen von der Walze ab und drelliert ihn. Eine Ausführung der Erfindung sieht auch die Mitverwendung von Baumwolle, Wolle, Hanf oder dergl. vor. Eine Spule mit Fäden aus solchem Material ist dann unterhalb der Papierrollen angebracht, von ihr wird der Faden durch zwei Rollen über einen Führer abgezogen und dem von der Lieferwalze abgehobenen Papierbande zugeführt, ehe es durch das Auge 9 läuft. Man erhält so einen Papierfaden, der außen von einem Faden aus Baumwolle usw. umwunden ist (4 Zeichnungen).

(Abbildung 50 siehe nächste Seite).

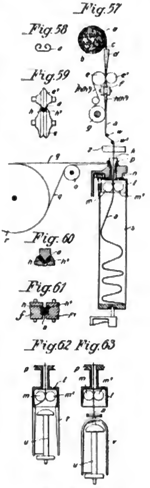
Ein in hohlen Zapfen b¹ und b² drehbar gelagerter Rahmen b enthält bei der Vorrichtung der britischen


Fig 50

Patentschrift 22678 vom Jahre 1908 von W. Westhelle in Westig i. Westf. die Papierstreifenrolle a (Figur 51 bis 56). Mit dem von ihr abgezogenen Papierstreifen e läuft ein den Kern bildender Faden aus Gespinstfasern, ein Draht oder dergl. i von der Rolle h aus, beide gehen zusammen durch den Trichter d. Hier wird der Papierstreifen gefaltet, wie aus Figur 53 und 55 ersichtlich ist, der Faden i liegt in dem einen Falle außen, im anderen innen. Das so erhaltene Gebilde geht nun durch zwei Greifer oder über eine Rolle c, wodurch es die in den Figuren 54 und 56 gezeigte Form annimmt, und erhält schließlich in dem oberen Zapfen b^2 seine endgültige Rundung. Die Patentschrift behandelt weiter die Verarbeitung so hergestellter Fäden zu Seilen, die französische Patentschrift 395602 desselben Erfinders sieht eine etwas andere Führung des Einlagefadens i vor.


Fig. 51 Fig. 52 Fig. 53 Fig. 55 Fig. 54 Fig. 56

Einen Spinnstuhl zur Ausführung des Verfahrens der österreichischen Patentschrift 32549 (s. Kunststoffe 1914, Seite 127) beschreiben H. Cuhel in Ingrowitz und O. Rozvoda in Hlinsko in der österreichischen Patentschrift 40966. Der trocken geschnittene Papierstreifen a ist auf der Rolle b (Figur 57) aufgewickelt und wird über den Führungsdraht c nach dem Faltungstrichter d geleitet, wo er den in Figur 58 gezeichneten Querschnitt erhält. Er gelangt dann zwischen die Faltwalzen e, e^1 mit dem in Figur 59 dargestellten Profil und wird hier so gefaltet, daß er den in Figur 60 dargestellten Querschnitt aufweist. Unter den Walzen e, e^1 sind zwei Walzen f, f^1 angeordnet, deren Achsen zu denen der Walzen e, e^1 senkrecht stehen. Durch dieses Walzenpaar wird der Streifen so zusammengepreßt, daß er die in Figur 61 gezeichnete Querschnittsform annimmt. Damit die Walzenpaare e, e^1 und f, f^1 dieselbe Umdrehungsgeschwindigkeit erhalten, laufen zwischen ihnen zwei von einer Walze g bewegte, endlose Bänder h, h^1, die von einer Spannrolle gespannt werden können Der in der beschriebenen Weise zusammengelegte Streifen gelangt nun durch den Trichter k in die eigentliche Spinnvorrichtung. Sie besteht im wesentlichen aus zwei in einem sich drehenden Gehäuse l rotierenden Abnehmewalzen m, m^1, die ihren Antrieb von dem Gehäuse l durch ein Schneckengetriebe und ein an einem feststehenden Zahnrade sich abwälzenden Zahntrieb erhalten, das Gehäuse l selbst wird mittels einer über eine Spannrolle o und einen Wirtel p geführten endlosen Schnur q von einer Trommel r angetrieben. Die Drehgeschwindigkeit der Walzen m, m^1 ist von der der Faltwalzen e, e^1 verschieden, wodurch die erforderliche Streckung oder der Verzug des fertigen Garnes erzielt wird. Damit das gesponnene Garn sich nicht wieder aufdreht, wird es in eine mit dem Gehäuse l verbundene und mit ihm sich drehende Kanne s geleitet, die mit mehreren Schlitzen versehen ist, durch die die angesammelte Garnmenge beobachtet und die Garnlagen niedergedrückt werden können. Statt der Kanne s kann auch ein Flügel t (Figur 62) angewendet werden, mittels dessen das Garn unmittelbar auf eine Spule u aufgewickelt wird. Statt des mit dem Gehäuse l fest verbundenen Flügels t kann auch eine von der Spinnvorrichtung gesondert angeordnete und gesondert angetriebene Ring- oder Flügelspindel v (Figur 63) benützt werden, um den Faden fertig zu drehen. Es ist vorteilhaft, den gefalteten Papierstreifen auf seinem Wege von den Walzen f, f^1 zu den Wazen m, m^1 über Leitstangen w, w^1 zu führen, wodurch er eine regelmäßige Drehung und einen annähernd kreisförmigen Querschnitt erhält, da die eigentliche Drehung mittels der Walzen m, m^1 nur bis zu der Stange w^1 wirkt und sich über diese hinaus nur mäßig fortpflanzt.


Fig. 57 Fig. 58 Fig. 59 Fig. 60 Fig. 61 Fig. 62 Fig. 63

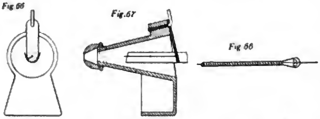
In der Patentschrift 197795 (s. Kunststoffe 1914, S. 128) war beschrieben, wie mittels eines hohlkegelförmigen Trichters ein Papierstreifen gerundet wird. Um bei diesem Verfahren eine Textilfadenseele mitverwenden und den Textilfaden genau zentrisch vor seiner Umwicklung mit dem Papierstreifen führen zu können, hat die Société Anonyme des Corderies Franco-Anglaises in Alfortville, Frankreich, nach der österreichischen Patentschrift 45137 an dem Rundungstrichter P (Figur 64 und 65) eine Oese angebracht, auf die eine Metallplatte p mit einer Oeffnung p^1 geschraubt ist, die in der Achse der Austrittsöffnung des Konus liegt. Die die Fadenseele bildenden Fäden I gehen durch die


Fig 64 Fig. 65

Oeffnung p^1 der Platte p, bevor sie in den Konus eintreten, das Papierband H rollt sich um die Fäden zusammen und schließt sie in sich. Um die Weite der Austrittsöffnung des Konus leicht ändern zu können, besteht er aus zwei Teilen, von denen der Teil P^1 auf den Teil P geschraubt oder auf ihm in anderer Weise befestigt werden kann. Dadurch kann das Maß des Zusammenrollens des Papierstreifens geändert werden.

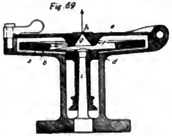
Gleichfalls mit einer besonderen Gestaltung des Rundungstrichters beschäftigt sich das D. R. P. 230476 Kl. 76c vom 12. X. 1909 von J. Dymock in Stockport, Großbrit. (= brit. P. 21619/1908, amer. P. 1015154 und 1038490). Auch hier wird eine Textilfaser mit einer Papierbandhülle versehen, die den Textilfadenkern unter Ueberlappung der Kanten einschließt, und zwar wird die Streifendeckung nicht wie sonst übereinander gelappt.

sondern sie wird, bevor der Streifen und der Kern Drall erhalten, so um den Kern gekrümmt, daß die einander gegenüberstehenden Längskanten über den Kern nach einwärts gekräuselt oder gebördelt werden, wodurch eine erhebliche Verstärkung der Schnur erhalten wird.

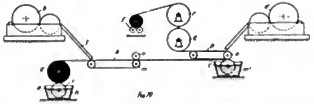


Zur Erreichung dieser Faltung wird an dem Einlaßende des hohlen Bandrundungstrichters a ein Auge c angebracht, durch welches der Textilfadenkern geführt wird und das konzentrisch zu dem Auslaßende des Trichters liegt (Figur 66 und 67). Der Kern d läuft von einer oder mehreren Spulen und wird durch das Auge c genau in der Mitte des Papierstreifens b geführt, während dieser sich gegen das abgerundete Ende des Auges legt, so daß das Papierband sich gleichmäßig um den Kern krümmt, bevor die Verwindung eintritt. Hierbei werden die Kanten des Papierbandes allmählich durch das Auslaßende des Trichters a beim Durchtritt nach einwärts gekräuselt, bezw. gebördelt. Um leicht und rasch die Größe des Auslasses des Trichters verändern zu können, ist dieser mit einem auswechselbaren Kopfe versehen. s. Figur 67. Figur 68 zeigt eine Ansicht des neuen Fadens.

Verschiedene Nachteile bekannter Einrichtungen, bei denen Papierstreifen von einer in Umdrehung erhaltenen Rolle nach deren Mitte abgezogen oder Tellerspindeln zur Herstellung von Papiergespinsten verwendet werden, vermeidet P. Kron in Golzern i. Sa. dadurch, daß jede sich drehende Tellerspindel in einem den Luftzutritt verhindernden ruhenden Gehäuse angeordnet ist, dessen Deckel an seiner Innenseite einen Hohlkegel trägt, der mit seinem unteren Ende so tief in die Streifen- oder Bändchenrolle hineinragt, daß dieser Rand dem abgezogenen Bändchen oder Streifen eine horizontale oder radiale Richtung nach dem Mittelpunkt des Gehäuses gibt. Bei der Vorrichtung des D. R.-P. 232248 Kl. 76c vom 10. X. 1908 (= franz. P. 420286, brit. P. 4675/1910) kann ferner die Außenluft nur im Mittelpunkte des den umlaufenden Rollenträger umschließenden feststehenden Gehäuses in dieses eintreten und entweicht nach außen, das Umgekehrte findet nicht statt, die Verdrehung des Streifens ohne Umherpeitschen eines noch ungedrehten Streifen- oder Bändchenstückes wird dadurch gesichert. In Figur 69 ist die Papierstreifenrolle a in einem umlaufenden Rollenträger b gelagert, dem die im Gestell ruhende Spindel c als Stütz- und Drehpunkt dienen und der in einem vom Gestell abstehenden tellerartigen Gehäuse d eingeschlossen ist. Dieses Gehäuse ist oben durch den Klappdeckel e abgeschlossen, von dem in bekannter Weise ein Hohlkegel f nach innen absteht. Der untere Kegelrand ragt in die Streifen- oder Bänderrolle a hinein und die Tieflage bezw. das Hineinragen des Randes in die Rolle wird durch Versuche festgestellt. Die Mittellage des Kegelrandes unter dem oberen Rollenrand beträgt etwa 2—4 mm, wodurch der Hohlkegel dem nach der Mitte zu stattfindenden Abzug des Streifens eine radiale Richtung nach oben gibt. Im Hohlraum g des Kegels erfolgt die Verdrehung des Streifens unter Abhaltung der Außenluft, so daß dieser als Garn bezw. gedreht die Oese h verläßt. Bei Drehung des Rollenträgers b in dem geschlossenen feststehenden Gehäuseraum dreht sich auch die in ihm enthaltene Luftmenge mit, sie kann infolgedessen dem zu drehenden Streifen keinen Widerstand entgegensetzen, so daß immer ein tadelloses Garn erzielt wird. Beim Aneinanderreihen mehrerer derartiger Vorrichtungen sieht der Erfinder vor, die tellerartigen feststehenden Gehäuse schräg übereinander greifen zu lassen, wodurch eine größere Anzahl solcher Vorrichtungen auf einer gegebenen Länge untergebracht werden kann. Dabei trägt das den einen Teller b umhüllende Gehäuse d die Spindel c für den Nachbarteller.



Eine Vorrichtung zum zweiseitigen Belegen von Papierbahnen mit einem Vließ aus Textilfasern, die dann als Rohstoff für die Herstellung von Garn nach den Patenten 224420 und 235828 (vergl. Kunststoffe 1914, Seite 128—129) Verwendung finden sollen, beschreibt E. Claviez in dem D. R.-P. 238939 Kl. 76c vom 11. II. 1910 (= österr. P. 49758 und franz. P. 418237). Es wird damit so gearbeitet, daß man die Papiererzeugung unabhängig von der des Vließes durch die Krempel gestaltet, also das Vließ auf die fertige Papierbahn bringt, wodurch bei erhöhter Leistungsfähigkeit wirtschaftlicher gearbeitet werden kann. Die Einrichtung (s. Fig. 70) besteht aus einer Vorrichtung a zum Aufbringen von Flüssigkeit auf die eine Seite einer Papierbahn, aus einer Krempel b zur Herstellung des Vließbelages für diese Seite, aus einer Vorrichtung c zum Aufbringen von Flüssigkeit auf die zweite Seite der Papierbahn und aus einer Krempel d zur Erzeugung des Vließbelages für diese zweite Seite, ferner aus Leitwerken zur Führung und Umkehrung der Papierbahn, endlich aus einer Aufwickelvorrichtung f. Die Benutzung der Vorrichtung geschieht in folgender Weise: Eine Papier-



rolle g, wie sie von einer Papiermaschine in beliebiger Breite erhalten wird, wird über der Befeuchtungsvorrichtung a gelagert. Die Befeuchtungsvorrichtung besteht aus einem Trog h und einer Gummiwalze i, die zum Teil in die in den Trog eingebrachte Flüssigkeit eintaucht, mit ihrem oberen Teil aber herausragt. Gummiwalze i und Papierrolle g sind so zueinander angeordnet, daß sie ständig miteinander in Berührung sind, unabhängig von dem Abzug der Papierbahn von ihrer Rolle. Dies wird dadurch erreicht, daß entweder die Gummiwalze i in der Höhenrichtung beweglich und an die dann festgelagerte Papierrolle anpreßbar ist oder dadurch, daß die Papierbahn in Schlitzlagern geführt ist. Durch Regelung des Berührungsdruckes zwischen Papierrolle und Gummiwalze kann der Befeuchtungsgrad für die Papierbahn nach Belieben geändert werden. Die mit Wasser oder einem Klebmittel befeuchtete Papierbahn gelangt von der Rolle nach dem Fördertisch k, der als Band ohne Ende um zwei Endwalzen bewegbar ist. Im Bereich dieses Tisches wird der Papierbahn das von der Krempel b kommende Textilfaservließ über die schräge Gleitbahn l zugeführt. Das Vließ wird durch die Rolle n aufgepreßt, sodaß es eine feste Verbindung mit dem Papier eingeht. Die Papierbahn gelangt nun zu der zweiten Befeuchtungsvorrichtung c, die aus dem Troge m¹ und der Auftragwalze o besteht. Hier wird

die Papierbahn auf der anderen Seite befeuchtet. Sie kommt dann auf einen weiteren Fördertisch p, auf dem sie so gleitet, daß die eben befeuchtete Seite nach oben kommt und im Bereich des Lattentisches p ein Vließ aus Textilfasern aufnehmen kann, das von einer zweiten Krempel d zugeführt wird. Nun gelangt die beiderseits mit Textilfasern belegte Papierbahn nach der Heiz- und Trockentrommel q, dann na-h einer zweiten Heiztrommel r, um die sie so geführt wird, daß auch die andere Seite an die Heizfläche kommt und eine vollständige Trocknung erzielt wird. Die fertig belegte Papierbahn gelangt nun nach dem Aufwickelapparat f, auf dem sie in Streifen geschnitten werden kann, um den Stoff zum Spinnen vorzubereiten.

Eine Anfeuchtvorrichtung für die Herstellung von Fäden, die ganz oder teilweise aus Papier bestehen, beschreibt P. Hellberg in dem brit. P. 8416 vom Jahre 1910. Die Vorrichtung befeuchtet das zu verarbeitende Papierband, bevor es drelliert wird, auf beiden Seiten gleichmäßig und versieht es auf einer Seite mit Klebstoff. Diese Seite wird beim Zwirnen nach innen gedreht, damit der Faden besseren Zusammenhalt hat. Die Vorrichtung selbst besteht aus zwei senkrecht stehenden, sich an ihrem Umfange berührenden Walzen, zwischen denen der Papierstreifen hindurchgeleitet wird. Die Walzen drehen sich in Behältern mit geeigneten Flüssigkeiten und der Ueberschuß der Flüssigkeit wird durch einstellbare Abstreicher entfernt.

(Fortsetzung folgt).

John Wesley Hyatt, der Erfinder des Zelluloids.

In der Sitzung vom 23. Januar 1914 der Society of Chemical Industry, Abteilung New-York, wurde der Erfinder des Zelluloids, John Wesley Hyatt, durch Verleihung der goldenen Perkin-Medaille ausgezeichnet. Der offiziellen Ansprache hiebei, die der Nestor der amerikanischen Chemiker, Prof. Dr. Ch. Chandler hielt, entnehmen wir folgende Angaben:

J. W. Hyatt wurde im November 1837 in Starkey im Jates County des Staates Newyork geboren; er erhielt seine Schulbildung zuerst in einer öffentlichen Schule und dann im Eddytown-Seminar, einer Art Bürgerschule, wo er sich in Mathematik hervortat. Schon frühzeitig eignete er sich praktische Fertigkeiten in der Schmiedewerkstätte seines Vaters an. Im 16. Lebensjahre begann er seine



Lehrzeit als Buchdrucker in Illinois; ungefähr zwölf Jahre lang blieb er in diesem Erwerbszweige tätig, zuletzt in Albany (Newyork); während dieser Zeit erfand er schon einen Messerschärfer für den Hausgebrauch, sowie ein neues Verfahren zur Herstellung fester Schmirgelräder. — Ein Preisausschreiben der Firma Phelaw & Collander in Newyork, worin ein Preis von 10 000 Dollars für einen Elfenbein-Ersatzstoff für Billardbälle ausgesetzt war, veranlaßte Hyatt, während seiner freien Zeit Versuche zur Herstellung plastischer Massen anzustellen. Hiebei fand er zunächst zwar nicht das Passende für den gewünschten Zweck, wohl aber eine Methode, aus gepreßtem Holz Schachfiguren und Dominosteine herzustellen, ein Verfahren, das seit nunmehr 40 Jahren in der von J. W. Hyatt in Gemeinschaft mit seinen zwei Brüdern gegründeten und von dem jüngeren Bruder C. M. Hyatt geleiteten Embossing Co. in Albany (Newyork) erfolgreich ausgeübt wird. — Für Billardbälle erfand J. W. Hyatt im Jahre 1870 eine sehr praktische Maschine zum Abdrehen, die ihm auch patentiert wurde.

Zu jener Zeit lernte Hyatt die sog. „künstliche Haut" kennen, d. h. den Verdunstungsrückstand von Kollodiumwolle-Lösungen, wie solche für chirurgische und photographische Zwecke auf den Markt kam; Hyatt stellte aus gemahlenen Elfenbeinabfällen durch Pressung einen festen Kern her und überzog denselben mit einer Lösung von Nitrozellulose in Aether-Alkohol. Die so hergestellte Ware erwies sich noch als unvollkommen, da beim Verdunsten des Lösungsmittels Schwindungen und Sprünge entstanden; immerhin ließen sich damit geschäftliche Erfolge erzielen.

Die betreffenden A. S. Patente lauten.

Nr. 88 633; April 6, 1869: Eine formbare Masse zur Nachahmung von Elfenbein und anderen Substanzen, zusammengesetzt aus Faserstoff und Schellack oder einem anderen festen, schmelzbaren, adhaesiven Harz.

Nr. 89 634; April 6, 1869: Verbesserte Methode zum Ueberziehen von Billiardbällen, darin bestehend, daß die aus einer geeigneten Masse verfertigten Bälle in eine Kollodiumlösung getaucht werden, der zuvor eine beliebige Färbung gegeben werden kann.

Nr. 89 582; Mai 4, 1869: Eine Masse, bestehend aus Elfenbein oder einem gleichwertigen Stoff, gemischt mit Kollodium, die während der Verdunstung des Lösungsmittels einem Druck unterworfen wird.

No. 93341; Juni 15, 1869 (Patentnehmer beide Brüder Hyatt): Herstellung von festem Kollodium mit sehr geringen Mengen des Lösungsmittels und Auflösung der Nitrozellulose unter starkem Druck, wodurch für eine große Ersparnis an Zeit und Lösungsmittel gesorgt ist.

Auf der Suche nach geeigneten Lösungsmitteln fand Hyatt in einigen Patentschriften Kampfer als förderlichen Zusatz zu Lösungsmitteln angegeben; seine scharfe Beobachtungsgabe führte ihn dazu, auf dieser Basis seine weiteren Versuche aufzubauen. Schon Cutting hatte 1854 Kampfer als Lösungsmittel für Films zu verwenden gesucht; Parkes und Spill befaßten sich 1864 bis 1870 mit der lösenden Eigenschaft des Kampfers; da aber keiner den Kampfer über die Rolle eines geringen Zusatzes hinaus verwendete, bewegten sich ihre Versuche auf einem ganz andern Gebiet und hatten keine zelluloidähnliche Masse zum Ergebnis. Erst Hyatt, dem ihre Arbeiten ganz unbekannt waren, kam auf den Gedanken, die zerkleinerte und ausgeschleuderte Nitrozellulose, Kampfer und Farbstoff feucht innig zu mischen, die Feuchtigkeit durch Pressung zwischen Leinwand oder trockenem Filtrierpapier zu entfernen und dann die Masse unter Druck der Erwärmung auszusetzen.

Er erhielt so sehr bald brauchbare Zelluloidplatten, allerdings vorläufig nur $^1/_8$ cm dick. Das Patent U. S. P. 105338 vom 12. Juli 1870, das er darauf nahm, mit einer Anzahl von Verbesserungen und Zusätzen, enthält als Patentansprüche: 1. Die Verwendung von fein zerkleinertem Kampfer in Mischung mit gemahlener Nitrozellulose und die durch Hitze bewirkte Lösung. 2. In Verbindung damit die Anwendung von Druck und die Fortsetzung des Druckes, bis die Druckform und der Inhalt erkaltet sind. Als Mischungsverhältnis ist in der Beschreibung 1 Teil Kampfer auf 2 Teile Nitrozellulose angegeben. Durch die späteren U. S.-Patente 156 352 und 156 353 ist das Verfahren in einzelnen Punkten abgeändert worden. Indessen war damit erst die kleinste Arbeit getan. Hyatt hatte erst die drei Phasen jeder Erfindung, wie sie Westinghouse mit den drei Sätzen „Die Sache ist unmöglich", „Die Sache ist nicht neu", „Es ist überhaupt keine Erfindung dabei", angibt, zu überwinden. Es waren Geldmänner für das Unternehmen zu gewinnen, und die Einzelprozesse der Herstellung mit ihren Maschinen und Vorrichtungen waren so zu gestalten, daß die Fabrikation auch konkurrenzfähig und rentabel wurde. Eine ganze Reihe von Apparaten mußte, um diesem Zweck gerecht zu werden, von ihm eigens konstruiert werden, so die Mischmaschine, damit man durch innige mechanische Mischung mit möglichst wenig Lösungsmitteln auskam

der Apparat zum Erwärmen der Mischung und die Presse, in der die Zelluloidplatten geformt wurden. Daneben war eine Auswahl der Färbungsmittel zu treffen, ein besonders geeignetes Ausgangsmaterial für die Nitrozellulose zu finden (er wählte zuletzt Papier), und eine Menge von unerwarteten, aber wesentlichen Schwierigkeiten zu beseitigen. Hierzu gehörte die Entfernung der unnitrierten Zellulosefasern, der Niederschlag von stets auftretenden gelatinösen Flocken mit natürlichem Schwerspat, die Vermeidung der Verunreinigung mit Eisen in den Mahl- und Mischprozessen usw. Nicht immer hatte er sich des Beifalls und der Unterstützung der Fachleute zu erfreuen, und oft noch hatte er mit dem Mißtrauen und der falschen Sparsamkeit seiner Geldleute zu kämpfen. Die erste größere Fabrik, die Celluloid Co. in Newark, N. Y., begann 1872 ihre Tätigkeit; 1878 schon errichtete sein Bruder die erste kontinentale Fabrik in Paris.

Hyatt hat noch eine Reihe von Erfindungen auf anderen Gebieten zu verzeichnen; hat er doch nach seiner eigenen Angabe (in seiner Rede, in der er sich für die Verleihung der Medaille bedankte) im ganzen 238 Patente, teils allein, teils mit anderen genommen. Nächst dem Zelluloid sind seine wichtigsten Erfindungen: ein koagulierendes Mittel zur Wasserreinigung, das Hyatt-Kugellager und seine Zuckerrohrmühle. Seine Erfolge verdankte er neben seinem Fleiß und der unerschütterlichen Energie, mit der er auch der größeren Schwierigkeiten nach der Patenterteilung Herr wurde, einer ungemein entwickelten und vielseitigen Beobachtungsgabe, und damit verbunden einer sehr kritischen Auffassung gegenüber allem, was er las oder hörte. Er nahm eine Behauptung, die er in der Fachliteratur las, nie eher als bewiesen an, als bis er sie durch seinen eigenen Versuch sich bestätigt hatte. Charakteristisch ist sein Verhalten, als in den Anfangsstadien seiner Fabrikation die Fachleute ihn vor der Gefährlichkeit der Nitrozellulose beim Erhitzen warnten. Er erhitzte in einer Mittagspause die Presse bis auf 260° C. und wartete hinter einer Planke, bis er beobachten konnte, wie die Verbrennungsgase des Zelluloids heftig durch die Fugen der Presse entwichen.

Boerner.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-P. 271157 vom 8. I. 1909, Zus. z. D. R.-P. 271147 Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Kampfer aus Borneolen. Nach dem Verfahren des Hauptpatentes (s. Kunststoffe 1914, S. 154) werden Borneole mit oder ohne Lösungsmittel bei Gegenwart von Metallen erhitzt, welche wie Nickel, Kobalt oder Kupfer aus den Borneolen Wasserstoff abspalten. Bei diesem Verfahren kann die Zeitdauer der Reaktion bedeutend abgekürzt werden, wenn man die Reaktion bei Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien ausführt. Es werden z. B. 100 Teile chlorfreies Isoborneol und 300 Teile Paraffin unter Zusatz von 10—20 Teilen Nickelpulver und 1 Teil Natriumhydrat in fester Form oder in wässeriger Lösung in einem Gefäß mit Steigrohr auf 230—240° erhitzt, bis die ziemlich schnell stattfindende Entwicklung von Wasserstoff beendet ist. Der entstandene Kampfer wird in üblicher Weise abgetrennt und gereinigt. Die Ausbeuten sind die gleichen wie bei dem Arbeiten ohne Alkali. In gleicher Weise wird die Reaktionsdauer erheblich abgekürzt, wenn man behufs Darstellung des Kampfers Dämpfe der Borneole für sich allein oder in Mischung mit indifferenten Gasen bei höheren Temperaturen über fein verteilte Metalle leitet, die einen Zusatz von Alkalien oder Erdalkalien erhalten haben. S.

D. R.-Patent Nr. 270993 vom 20. VIII. 1912. Martin Wendriner in Zabrze. Verfahren zur Herstellung eines hochwertigen, reinen und hellen Cumaronharzes aus Schwerbenzolen von etwa 160—180° Siedepunkt. Die Solventnaphtha wird nach eventueller Entfernung der sauren und basischen Oele mit 3—5 Volumprozent Schwefelsäure von 60° Bé angerührt und darauf unter stetem Rühren mit höchstens 1/4 Volumprozent konzentrierter Schwefelsäure in dünnem Strahle versetzt, bis hierdurch die Temperatur auf 110 bis 120° gestiegen ist, worauf die Arbeit in bekannter Weise durch Abziehen der harzfreien Säure, Neutralisation und Destillation zu Ende geführt wird. K.

D. R.-Patent Nr. 269659 vom 31. XII. 1911. Dr. Kurt Albert und Dr. Ludwig Berend in Amönaburg b. Biebrich a. Rh. Verfahren zur Herstellung von harzartigen, löslichen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. Zusatz zum Patent Nr. 254411. Als Katalysatoren bei der Kondensation von Phenolen und Formaldehyd werden verseifbare, fette Oele, Wachsarten oder hochmolekulare Fettsäuren verwendet. Beispiel: 105 g Kresol, 25 g Oelsäure und 20 g Paraformaldehyd werden 15 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Dann wird das erhaltene Harz von dem überstehenden Kondensationswasser befreit und noch etwa 1 Stunde bei 125 bis 150° C. unter Umrühren erhitzt. Es entsteht so ein weiches, leicht schmelzendes Harz, das in Alkohol, Terpentinöl und Alkalien leicht, in fetten Oelen schwer löslich ist. K.

Britisches Patent 29711 vom Jahre 1912. L. Ph. Wilson in Coventry. Verbesserungen in der Regenerierung von Alkali- und Erdalkalisulfiden. Sulfidlösungen, welche durch Auflösen von Schwefel mit Polysulfiden angereichert sind, verlieren die Fähigkeit, weitere Mengen Schwefel aufzunehmen. Um sie dann weiter als Lösungsmittel für Schwefel verwenden zu können, muß man weiteres Sulfid zusetzen. Schließlich aber ist ein Punkt erreicht, wo Sulfide und Polysulfide in der Lösung so angereichert sind, daß man die Lösung entweder weglaufen lassen oder sie z. B. durch Säuren zersetzen muß. Den entwickelten Schwefelwasserstoff fängt man in Alkalilösung auf, um neue Sulfidlösung herzustellen. Die Erfindung bezieht sich nun auf ein Verfahren, solche Polysulfidlösungen, wie sie z. B. zur Entfernung von Schwefel aus Viskoseseide gedient haben, direkt zu regenerieren und sie in Lösungen umzuwandeln, die wenig oder kein Polysulfid enthalten. Das Verfahren besteht darin, daß Glykose oder ein anderes organisches Reduktionsmittel oder ein Gemisch davon und Alkalien oder Alkalikarbonate oder lösliche Erdalkalien den Polysulfidlösungen in geeigneten Mengen zugesetzt werden und das Gemisch erhitzt wird. Stärke oder Dextrin sind andere organische Stoffe, die in Gegenwart von alkalischen Stoffen wie Natronhydrat, Kaliumkarbonat oder Bariumhydrat eine geeignete reduzierende Wirkung ausüben. Sind z. B. 100 Pfund Seide in einer einprozentigen Natriumsulfidlösung behandelt worden, so setzt man 2,5—3 Pfund Handelsglykose und 3 Pfund Aetznatron, beides in Lösung, zu und nimmt die nächste Portion Seide unmittelbar durch das Bad. Man fährt so fort, das Bad kann lange Zeit hindurch benutzt werden. Das Bad ist sehr wirksam und die Zeit, die zur Entfernung des Schwefels erforderlich ist, kann beträchtlich herabgesetzt werden. Auch Lösungen, die zur Denitrierung von Nitrozellulose gedient haben, können nach dem geschilderten Verfahren regeneriert werden. S.

Französisches Patent 462147. Arnold Bernstein. Verfahren zur Herstellung einer Viskoselösung mittels Holzzellulose. Die Viskose wird von Nebenprodukten, die sich bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Alkalizellulose bilden, durch Waschen mit reinem oder angesäuertem Wasser befreit. Die Zellulose wird mit 18prozentiger Natronlauge 2—3 Stunden behandelt und nach Ablassen der Lauge gepreßt, bis die Masse das 3—4fache der ursprünglichen Zellulose beträgt. Man bringt nun die fein verteilte Alkalizellulose in einen drehbaren Behälter, der nach Art eines Butterfasses angetrieben werden kann. Die entsprechende Menge Schwefelkohlenstoff wird zugesetzt und nach Bildung des Xanthates gibt man die Masse in einen vertikalen Behälter mit konischem Boden, der mit einem Siebe und einem Entleerungshahn versehen ist. Man füllt den Behälter mit kaltem Wasser und setzt den in dem Behälter vorgesehenen Rührer in Gang. Nach einigen Minuten öffnet man den Entleerungshahn. Es läuft eine rötliche Flüssigkeit ab. Dem kalten Wasser kann man eine geringe Menge einer organischen Säure zusetzen, z. B. Essigsäure. Das Verfahren entfernt nicht nur einen großen Teil der schädlichen Nebenprodukte, sondern auch vollkommen den Schwefelkohlenstoff, der sich durch das kalte Wasser kondensiert und mit ihm abläuft. Es bilden sich mithin in der Lösung der behandelten Viskose keine weiteren Nebenprodukte. Das gereinigte Xanthat gelangt in das Lösungsgefäß, wo es durch schwache Natronlauge gelöst wird. Die Fäden, die mit der so behandelten Viskose hergestellt sind, sind von besserer Beschaffenheit als die, die man mit nicht gereinigter Viskose erhält. S.

Französisches Patent 461900. F. Petit. Verfahren zur Herstellung von Derivaten des Zelluloseexanthates. Für die Herstellung glänzender Fäden aus Viskose benutzt das vorliegende Verfahren Salzlösungen, die mit Mineralsäure oder organischer Säure versetzt sind. Die Menge Säure und die Stärke der Salzlösung werden so gewählt, daß beim Heraustreten aus der Spinnöffnung oder beim Verlassen des Bades der Faden aus Xanthat besteht. Dieser Xanthatfaden geht erst bei der weiteren Behandlung in einen Zellulosefaden über. Mit einer Salzlösung, die mit Mineralsäure versetzt ist, erhält man ein Xanthat, welches sich ziemlich rasch unter der Einwirkung der Mischung oder der Temperatur in einen Zellulosefaden verwandelt. Die Salzlösungen müssen genügend konzentriert und die Menge der Säure muß so sein, daß die Umwandlung des Xanthates in Zellulose sehr schwach ist. Es wird z. B. verwendet: 1. eine gesättigte Salzlösung, die mit 4 pCt. technischer Salzsäure versetzt ist; 2. eine Lösung mit 30 pCt. Magnesiumsulfat, die 10 pCt Schwefelsäure enthält; 3. eine Lösung mit 30 pCt. Natriumsulfat, die 11 pCt. Schwefelsäure oder 12 pCt technische Salzsäure enthält; 4. eine Lösung, die 25 pCt. Chlorammonium und 12 pCt. technische Salzsäure enthält; 5. eine Lösung, die 15 pCt. gewöhnlichen Alaun und 15 pCt. technische Salzsäure enthält. Verwendet man eine Salzlösung, die mit organischer Säure versetzt ist, so beschleunigt man zweckmäßig die Zersetzung des Xanthates in Zellulose durch einen Zusatz von Mineralsäure oder deren sauren Salzen in einem zweiten Bade. So wird z. B. verwendet eine gesättigte Lösung von Kochsalz mit 10 pCt. Essig- oder Ameisensäure, oder eine Lösung von 25 pCt Ammoniumsulfat mit 10 pCt. Essigsäure oder eine Lösung mit 25 pCt. Magnesiumsulfat und 10 pCt. Essig- oder Milchsäure. S.

Schweizerisches Patent Nr. 63136. E. J. Du Pont de Nemours Powder Company in Wilmington (Delaware, Verst. St. v. A.). Verfahren, um Kohlehydratester aufzulösen oder zu gelatinieren. Man benutzt zur Lösung des Esters (z. B. Nitrozellulose) einen Aldehydalkohol (Azetaldol). K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

Französisches Patent Nr. 461676. Adrien Henri Maudry. Leim. Man mischt 9 Teile Mehl, 4 Teile Dextrin,

81,5 Teile Wasser, 4,5 Teile 30grädige Aetznatronlösung und 1 Teil Formaldehyd. Eventuell kann man der erhaltenen Masse das Vierfache (an Gewicht) Wasser zusetzen. K.

Französisches Patent Nr. 462342. Vincent Vallès. Verfahren zur Herstellung eines flüssigen, chemischen, vegetabilischen nicht faulenden Leimes. Man mischt 100 Liter Wasser, etwa 20 pCt. Mehl, 5 pCt. weißes Dextrin, 2 pCt. Alaun, 2 pCt. Borax, 10 pCt. Stärke, 2 pCt. weiße Gelatine, 5 pCt. Weizenmehl, 2 pCt. Gummiarabikum, ¹/₄ pCt. Wintergrünöl und 2 pCt. Salzsäure, worauf man das Ganze kocht. K.

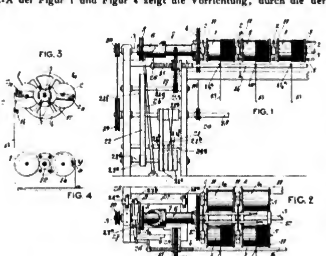
Amerikanisches Patent Nr. 1066852. Edward Siefert-Schwab in Neunkirchen (Nieder-Oesterrreich). Verfahren zur Herstellung von Lösungen unlöslicher Gummis. Man kocht die unlöslichen Gummis von saurer Reaktion (z. B. indischen Traganth) in Wasser unter Zusatz von nichtoxydierenden, alkalisch reagierenden Stoffen (Alkali- oder Erdalkalihydroxyd). K.

Amerikanisches Patent Nr. 1077576. Victor Xicovich in Seattle (Washington). Klebemittel. Man mischt 6 Teile Kopallack mit 3 Teilen Harz, erhitzt das Gemisch bis zum Flüssigwerden und setzt dann noch 2¹/₂ Kopallack und 5 Teile Portland-Zement zu. Das Produkt soll z. B. als Bindemittel in der Linoleumfabrikation dienen. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Britisches Patent Nr. 5083/1913. Thomas Crompton Redferns in Hyde in Chester. Verfahren zur Herstellung faseriger Massen. Man mischt Fasern mit solchen, die mit Teer imprägniert sind, und mit Guttapercha, Kautschuk usw. K.

Britisches Patent 13360 vom Jahre 1913. Société Anonyme des Celluloses Planchon in Lyons. Verbesserungen an Maschinen zur Herstellung künstlicher Seide oder ähnlicher Fäden. Die Erfindung bezieht sich auf die Art Vorrichtungen, bei denen die Fäden von den Spinnröhren auf Bobinen oder Spulen aufgewickelt werden. Bei solchen Maschinen ist es bekannt, ein paar Spulen diametral gegenüber auf einem Träger anzubringen, der frei auf einer horizontalen Welle, die die Spulen durch ein geeignetes Getriebe antreibt, angeordnet ist. Der Träger kann um 180° gedreht werden, so daß, wenn die eine Spule voll ist, die andere in die Anfangsstellung für das Aufwinden gebracht werden und die volle weggenommen und durch eine leere ersetzt werden kann. Bei diesen bekannten Maschinen werden die Träger auf der Welle von Hand oder durch Sperrklinken oder dergl. gedreht, durch Mechanismen, die den Träger von der Welle frei machen und ihn wieder damit verbinden, wenn er entsprechend gedreht ist. Nach der vorliegenden Erfindung werden die Träger automatisch in geeigneten regelmäßigen Zwischenräumen durch die Wirkung der Maschine gedreht. Figur 1 zeigt eine Ansicht der Maschine nach der Erfindung, Figur 2 eine Oberansicht von Figur 1, Figur 3 einen Schnitt nach A-A der Figur 1 und Figur 4 zeigt die Vorrichtung, durch die der



Faden beim Wechsel der Spulen automatisch abgerissen wird. Die Spulen 1, 1a sind paarweise auf doppelten Trägern 2 angeordnet, die sich um eine horizontale Welle 3 drehen können. Die Spulen haben Seitenteile 11 und werden mit einer dünnen Lage nicht gekreuster Fäden bewickelt. Die Spulen sind von ihren Trägern leicht zu lösen, Federn 2a (s. Figur 3) halten sie fest. Die verschiedenen Träger sind untereinander und mit der Scheibe 4 durch Verbindungsstücke 6 verbunden. Durch diese Stücke kann eine beliebige Zahl von Rollenpaaren verbunden werden. Die Rolle 4 ist ferner verbunden mit einer Muffe 6. Diese trägt eine Knagge 7 und eine Scheibe 8 mit zwei diametral gegenüberliegenden Anschlägen 9 und 9a. Das Ganze kann frei um die innere Welle 3 sich drehen. Die Welle 3, die von der Scheibe 10 gedreht wird, hat neben den Seitenteilen 11 der Spulen Friktionsrollen 12, die die Spulen in Umdrehung versetzen entsprechend der Schnelligkeit, mit der die Fäden gebildet werden. Die Fäden werden auf der Oberfläche der Spule durch die Fadenführer 14a auf der Schiene 14 verteilt. Die Schiene 14 trägt an ihrem Ende das Gewinde 15, das in der Fassung 16 in dem Zahnrade 17 läuft, wodurch die Schiene 14 in der einen oder anderen Richtung verschoben wird. Die Welle 18 treibt die Welle 3 durch die Scheiben 19 und 10, außerdem sämtliche Spulen durch die Scheiben 20 und 4. 18 treibt ferner die Fadenführerschiene 14 durch ein Riemenumkehrgetriebe aus den Riemenscheiben 21a auf der Welle 18, vollen und gekrenzten Riemen 21h und 21, festen und losen Scheiben 21c auf der Welle 21d, Riemen 22, Rolle 21f auf der Welle 21g und Zahnrad 23 ebenfalls auf 21g. Die Umkehrung des Riemens wird bewirkt durch die Knagge 7, die den Hebel 24 bewegt, der durch eine nicht gezeichnete Feder an die Knagge angedrückt wird. Der Hebel 24 ist an der Führungsleiste 24a angelenkt, welche die Führungsstifte 24b für den Riemen trägt. Die Vorrichtung arbeitet in folgender Weise: Die Spulen und die Knagge 7 werden durch einen der Anschläge 9 gehalten, der auf einer Schiene 25 ruht, die in Führungen 25a gleitet. Die Spulen 1 werden von rechts nach links bewickelt, die Spulen 1a laufen leer. Ist die Bewicklung der Spulen 1 fast fertig, so kommt das Ende 15 der Fadenführerschiene 14 an den Schluß seiner Bewegung nach links, stößt mit dem Anschlag 26 an den Hebel 27, der bei 27a angelenkt ist und mit seinem anderen Ende bei 27b auf der Schiene 25 sitzt und verschiebt die Schiene 25 nach rechts. Die Schiene 25 hat einen Einschnitt 28, der den Anschlag 9 durchläßt und ermöglicht, daß die Knagge 7 und der Spulenrahmen durch die Rolle 4 gedreht werden. Sie führen eine halbe Umdrehung aus, worauf der Anschlag 9a an die Schiene 25 stößt, deren Einschnitt 28 nach rechts verschoben ist. Bei dieser halben Umdrehung nehmen die leeren Spulen 1a, ohne daß sie aufhören, sich zu drehen, den Platz der vollen Spulen 1 ein und werden bewickelt, und zwar von links an. Die Knagge 7 hat auch eine halbe Umdrehung gemacht und hat die Bewegungsrichtung der Schiene 14 umgekehrt, die Fadenführer bewegen sich nun von links nach rechts. Während die Spulen 1a bewickelt werden, werden die Spulen 1 entfernt und durch leere ersetzt. Ist die Bewicklung beinahe vollendet, so stößt der Anschlag 26 an den Vorsprung 29, der mit dem Hebel 27 verbunden ist, die Schiene 25 wird nach links verschoben und läßt den Anschlag 9a durch und die oben geschilderten Bewegungen werden in umgekehrtem Sinne wiederholt. Der Faden reißt nicht ab genau in dem Augenblicke des Stellungswechsels der Spulen. Kehrt sich der Rahmen um, so läuft der Faden tangential zu den beiden Spulen, wie in Figur 4 gezeichnet ist, und läuft einen Augenblick weiter auf die Spule 1a, die hinten liegt. Der Stift x der Spule 1a greift hinter eine exsentrische Feder y, die als Bremse wirkt, und gleichzeitig die Spule etwas von der Treibrolle 12 entfernt, so daß sie sich nicht weiter dreht und der Faden an der vorderen Spule hängen bleibt und ohne Hilfe des Arbeiters zwischen den beiden Spulen abreißt. S.

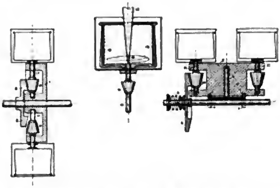
Französisches Patent 463160. J. A. E. Friedel. Verfahren, Artikeln aus Kunstseide Weichheit und größere Festigkeit zu geben. Artikel aus Kunstseide, z. B. kunstseidene Strümpfe, sind zu hart und steif. Um sie weicher zu machen, werden sie nach dem vorliegenden Verfahren auf eine Form gezogen und in Wasser getaucht. Danach kommen sie in einen Ofen, der so hoch erhitzt ist, daß das Wasser schnell verdampft. Nimmt man dann den Strumpf von der Form, so ist er weich und zeigt ein moiréartiges Aussehen. Statt des Wassers könnte auch nicht zu heißer Dampf verwendet werden. S.

Französisches Patent 462657. Ch. Faure-Roux. Verbessertes Verfahren zur Herstellung elastischer Gewebe mit Kunstseidefäden. Das Verfahren besteht darin, daß man Gummifäden mit einem Textilmaterial überzieht, z. B. mit Baumwolle, und dadurch den Gummifaden vor der Einwirkung chemischer Mittel schützt, die noch in der mitverwendeten Kunstseide enthalten sein können. Die Kunstseide wird als Schuß verwendet, die Umhüllung der Gummifäden mit dem Textilmaterial geschieht mit einem oder mehreren Fäden in demselben Sinne oder in entgegengesetztem Sinne kreuzweise. S.

Französisches Patent 463078. L. Hermsdorf und B. Teufer. Verfahren zur Herstellung seidenähnlicher Baumwolle. Man gibt der Baumwolle, die eventuell mercerisiert sein kann, ein seidenartiges Gefühl dadurch, daß man sie in einem Seifenbade behandelt und danach ohne zu trocknen mit Essigsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Borsäure oder ähnlichen. Die Baumwolle hat den krachenden Seidengriff, sie wird nun dadurch lustriert, daß sie im Strang oder Gewebe einer starken Pressung mittels Kalander ausgesetzt wird, deren Zylinder mit zahlreichen feinen Gravierungen versehen sind. Das Produkt hat einen etwas krachenden, seidenartigen Griff und einen sehr schönen Glanz. Die Fäden kleben nicht zusammen und ihre weitere Verarbeitung ist leicht. S.

Französisches Patent 461432. V. Martin und A. Vannin. Einrichtung zum Spinnen künstlicher Seide. Um beim Spinnen in Zentrifugen ohne Zeit- und Materialverlust zu arbeiten, sind nach der Erfindung auf einer Welle mehrere Zentrifugen angeordnet, die rasch ein- und ausgerückt werden können. Die Zentrifugen können untereinander (Fig. 2) oder nebeneinander angeordnet sein (Fig. 3). Ihre Bewegung erhalten sie durch Zahnräder oder Reibungsscheiben 8, die durch Federn 9 an die Kegelräder 10

gedrückt werden. Bei Figur 2 gleitet die Führung des Kegelrades 10 lose auf der Welle 11, es ist infolge davon nur die oberste Zentrifuge in Eingriff mit dem Zahnrad 8, in Figur 3 sind die Zahnräder 10 fest mit der Welle 11 verbunden. Bei Figur 2 werden die Zentrifugen um die horizontale Welle in der Mitte geschwenkt, bei Figur 3 um den senkrechten Zapfen 4. Gearbeitet wird mit der Vorrichtung



so, daß die sich drehende Zentrifuge mit Fäden gefüllt wird. Soll die Fadenmasse aus einer Zentrifuge entfernt werden, so wird der Führungstrichter 12 entfernt, die leere Zentrifuge eingeschaltet und der Führungstrichter wieder eingeführt. Arbeitet die neue Zentrifuge, so nimmt der Spinner die Magazinkapsel 13 aus der vollen Zentrifuge, bringt sie zum Abhaspeln und ersetzt sie durch eine leere. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 271849 vom 2. XI. 1912. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Verbesserung von synthetischen kautschukartigen Produkten. Den kautschukartigen Substanzen, die durch Polymerisation von Butadien und seinen Homologen erhalten werden, haften häufig gewisse Nachteile an: Die Produkte verharzen, sintern beim Lagern zusammen und liefern bei der Verarbeitung auf der Walze nur schwer abnehmbare Felle. Es wurde nun gefunden, daß diese Nachteile behoben werden, wenn man die kautschukartigen Substanzen unter vermindertem Druck, gegebenenfalls unter gleichzeitigem Ueberleiten oder Durchleiten von indifferenten Gasen erhitzt. Als besonders zweckmäßig hat sich die gleichzeitige Verwendung von Stickstoffverbindungen erwiesen; diese können, soweit sie gasförmig oder in Dampfform überführbar sind, mit dem indifferenten Gas oder ohne dieses durchgeleitet werden, aber sofern sie flüssig oder fest sind, den synthetischen Materialien vor Beginn der Operation beigemischt werden. Beispiel 1: Trockene, nach Patentschrift 250690 aus Isopren dargestellte kautschukartige Substanz wird in einem Nickelkessel im Oelbade bei einem Druck von 40 mm im Verlaufe von 5 Stunden auf 140° erhitzt und dann noch weitere 3 Stunden auf 140 bis 160° gehalten. Von Beginn der Operation bis zum Erkalten läßt man einen mäßigen Strom Ammoniak durch die sich etwas aufblähende Masse hindurchstreichen. Man erhält eine hellbräunliche, zähe, sich trocken anfühlende Substanz, die sich auf der warmen Walze leicht verarbeiten läßt und schwerer als das Ausgangsmaterial in Benzol quellbar ist. Beispiel 2: In einem emaillierten Kessel, der mit einem festes Ammoniumsesquikarbonat enthaltenden Gefäß verbunden ist, wird eine nach der französischen Patentschrift 440173 erhältliche kautschukartige Substanz bei 30 bis 40 mm Druck im Oelbade langsam auf 180° erhitzt und 5 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Das entstandene Produkt ist hellbräunlich und läßt sich auf der warmen Walze gut verarbeiten. K.

Britisches Patent Nr. 7945/1913. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld. Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Substanzen aus Butadien und seinen Homologen. Butadien oder seine Homologen werden der Einwirkung von Natrium oder eines anderen Leichtmetalls, das bis zum Weißwerden oxydiert worden ist, ausgesetzt ist. K.

Britisches Patent Nr. 8040/1913. Henry Debauge in Paris. Verfahren und Apparat zur Reinigung von natürlichem und regeneriertem Kautschuk oder anderen in Kohlenwasserstoffen löslichen Stoffen. Man läßt die Lösung des Kautschuks in Kohlenwasserstoffen durch eine halbdurchlässige Membran hindurchtreten, wobei man die Lösung heiß hält. Dadurch werden die Kolloidalstoffe von den gelösten Stoffen getrennt. Der Apparat für dieses Verfahren besteht aus porösen Rohren, die kreisförmige Kanäle verbinden und geeignet sind, in ein Bad der heißen Lösungen eingetaucht zu werden. Die Lösungen dringen durch die Rohre hindurch. K.

Britisches Patent Nr. 4896/1913. Janny Goepper und Otto Geiger in Obertürkheim. Verfahren zur Herstellung zäher viskoser Massen für die Asphaltindustrie. Man mischt Harz (Fichtenharz), Pech mit hygroskopischen nichtsauren Stoffen (Chlorkalzium, wasserfreies Eisensulfat, Chlorzink, Phosphorpentoxyd, Schwefeltrioxyd, Chlormagnesium usw.) und erhitzt das Gemisch, bis (beim Erkalten) eine zähe und viskosbleibende Masse entsteht. K.

Britisches Patent Nr. 20558/1912. Georges Reynaud in Paris. Verfahren zum Regenerieren von Altkautschuk. Der Altkautschuk wird mit Terpentinspiritus oder einem Mineralöl imprägniert, zwischen sich drehenden Walzen lange Zeit zerrieben und der Masse wird während dieser Behandlung neuer oder fertig regenerierter Kautschuk in Form von Floren oder Lösungen zugesetzt. K.

Britisches Patent Nr. 26550/1912. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Stoffen. 1.3-Butadien oder seine Homologen werden mit einem Alkalimetall (Natrium) oder mit einer Mischung oder Legierung der Alkalimetalle unter einander oder mit ähnlichen Metallen in Gegenwart von Kohlendioxyd behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 463498. Philipp Röder-Bruno Raabe, Aktiengesellschaft. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Schwamm. Zwecks Herstellung einer Paste mischt man eine Zellulosederivatlösung mit Faserstoffen und Zucker oder dgl., bringt die Paste dann in Wasser, verdünnte Säuren oder Salzlösungen. K.

Französisches Patent Nr. 463288. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Herstellung nichtexplosiver Stoffe. Zur Imprägnierung von Holz geeignete, nicht explosible Präparate entstehen, wenn man Sulfitzellstoffablaugen mit Di- oder Trinitrotoluol mischt. K.

Französisches Patent Nr. 463596. Peter Petersen Damgeard und Mad Peter Rasmussen. Verfahren zur Erzeugung von horn- oder lederähnlichen Stoffen aus Leder oder Lederabfällen. Man behandelt die Lederabfälle mit starkem Leim und setzt eine Säure (Essigsäure) zu und entfernt den Leim völlig aus der Masse mittels Filterpresse. Denn mahlt man die Masse und behandelt sie mit Alkali (Alkalilauge). K.

Französisches Patent Nr. 463200. Gabriel Kraitschier und Veto Company-Vertriebsgesellschaft für Schutzapparate gegen Feuer und Einbruch G. m. b. H. Verfahren zur Herstellung einer festen und elastischen Masse aus Lederabfällen. Man zerteilt die Lederabfälle in kleine Stücke, behandelt sie während langer Zeit (8 Stunden) mit Chlorkalk, trocknet, wäscht und trocknet sie wieder. Schließlich pulverisiert man sie, mischt sie mit einem Bindemittel und preßt sie alsdann in Formen. K.

Französisches Patent Nr. 463437. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Aenderung der Eigenschaften und Verbesserung der synthetischen Kautschukmassen und Vulkanisierung der erhaltenen Produkte. Man erhitzt die Kautschukmassen (aus Butadien oder seinen Homologen) unter vermindertem Druck eventuell in Gegenwart indifferenter Gase, oder Atmosphärenoder höheren Druck. Ferner erhitzt man diese Stoffe mit kaustischen Alkalien, Alkalialkoholaten oder dergl. Weiterhin behandelt man diese Stoffe mit organischen Säuren oder ihren Derivaten. K.

Schweizerisches Patent Nr. 62858. Max Plüss in Biel (Schweiz). Masse zur Herstellung von als Modelle zu Gravierungen dienenden Platten. Die Masse besteht aus einem Gemisch einer Klebstofflösung (Knochenleimlösung) und einer pulverigen, inerten Substanz (Kreidepulver). K.

Schweizerisches Patent Nr. 63025 (Zusatzpatent zu Nr. 51291). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kautschuk. β-γ-Dimethylerythren wird in Gegenwart einer viskosen Flüssigkeit (Kiweiß) erwärmt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 63137. E. J. du Pont de Nemours Powder Company in Wilmington (Delaware, Ver. St. v. A.). Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen aus Kohlehydratestern. Man setzt den Estern Aldol und eventuell Kampfer, sowie ein Lösungsmittel zu. K.

Schweizerisches Patent Nr. 63024 (Zusatzpatent zum Patent Nr. 51291). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kautschuk. Erythren wird in Gegenwart einer viskosen Flüssigkeit (z. B. Blutserum) erwärmt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1080966. William A. Hall in New York (William A. Hall Zumber & Fibre Company in Vermont). Masse zum Feuersichermachen. Gemisch eines feuersicheren, sauren Salzes (Ammonsulfat) und eines Salzes von alkalischer Reaktion (Trinatriumphosphat) und zwar gleicher Teile. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1076195. Konrad Delbrück und Kurt Meisenburg in Elberfeld (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld). Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse. Man erhitzt das Autopolymerisationsprodukt des β-γ-Dimethylerythrens bis es elastisch geworden ist. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1076417. Byron B. Goldsmith in New York. Verfahren zur Herstellung einer Masse. Man unterwirft ein Albuminoid der Einwirkung von β-Naphthol und Formaldehyd und erhitzt und preßt das Ganze. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1077252. Leigh S. Beche in Boundbrook (New Jersey). Verfahren zum Behandeln und Färben von Holz. Man kocht das Holz in einer Lösung eines gesättigten Kohlenwasserstoffs, Wachs, oxydiertem Kohlenwasserstoff, Stearinsäure und Farbstoff, bis das Holz spezifisch schwerer als die Lösung ist. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1076196. Konrad Delbrück und Kurt Meisenburg in Elberfeld (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld). Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse. Man behandelt ein autopolymerisiertes unbeständiges kautschukähnliches Produkt mit Tannin. K.

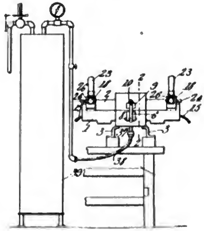
Amerikanisches Patent Nr. 1084337. Fritz Hofmann und Carl Coutelle in Elberfeld (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co in Elberfeld). Vulkanisierte kautschukähnliche Masse. Die Masse besteht aus dem vulkanisierten α-Methylbutadienkautschuk, eventuell ein Gemisch mit natürlichem Kautschuk. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1084266 Robert L. Gilliam in New-York. Verfahren zur Behandlung von Stabholz. Splintholz vom süßen Gummibaum wird in einer Kammer mit Wasserdampf behandelt, bis der Saft entfernt ist, worauf man den Dampf in Gegenwart des Holzsaftes und Eisen einwirken läßt, bis das Holz die gewünschte Färbung angenommen hat. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1076349. Harry A. Clark und Edwin J. Lakin in New Orleans. Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse. Ein Gemisch von Gelatine, Wasser und Glyzerin wird erhitzt, dann Bleipflaster zugesetzt und nochmals erhitzt. Alsdann setzt man sulfuriertes Leinöl (frei von Schwefel) zu, erhitzt und gibt endlich ein Chromsalz zu. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1084335. Fritz Hofmann, Carl Coutelle, Konrad Delbrück und Kurt Meisenburg in Elberfeld (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld). Vulkanisierte kautschukähnliche Masse. Die Masse besteht aus dem vulkanisierten, kautschukähnlichen Polymerisationsprodukt eines polysubstituierten Erythrenkohlenwasserstoffs. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1078097. Franklin W. Kramer in Rutherford (New Jersey). Verfahren und Vorrichtung zum Verbinden der Enden von Gummischläuchen. Gummischläuche, z. B. Luftschläuche für Fahrradreifen, werden dadurch an den Enden miteinander verbunden, daß die in üblicher Weise vorbereiteten Teile in einer Form zusammenvulkanisiert werden, wobei durch in den Schlauch oder nur in die Schlauchenden geleitete Preßluft der Gummi an der Vereinigungsstelle gegen die Formwandungen gepreßt wird. Gleichzeitig damit kann auch der Rohransatz für das Luftventil befestigt werden. Die Vorrichtung



besteht aus einer Form mit dem auf Stützen 3 ruhenden Unterteil 1 und dem an dieses angelenkten Oberteil 2. Beide Teile werden nach dem Einlegen des zu vulkanisierenden Stückes durch Klappschrauben 6 miteinander verbunden. An den Enden der Form sitzen Lager 26 für aufklappbare Traversen 18, welche Druckschrauben 23 tragen, mit welchen an der Unterseite mit Gummipuffern besetzte Klemmbacken gegen die Unterform gedrückt werden können, so daß sie den Gummischlauch luftdicht zuquetschen. Demgemäß wird nur der innerhalb der Form befindliche Schlauchteil aufgeblasen, sobald durch das Rohr 37 für das Reifenventil aus dem Druckluftkessel 39 Luft eingelassen wird. Die Form ist im Ober- sowie im Unterteil mit Kammern versehen, die mit Dampf gefüllt werden, so daß die Vulkanisation der in der Form befindlichen Teile erfolgt. Damit aber der Schlauch sonst, vor allen Dingen an den durch die Klemmbacken gequetschten Teilen, nicht erhitzt wird, sind in der Nähe dieser Stellen im Unterteil Kammern angeordnet, die mit Kühlwasser angefüllt werden. H.

Wirtschaftliche Rundschau.

Amtliche Zolltarifauskünfte und Entscheidungen in Deutschland. Tarifnummer 580. Gummistoff. Zollsatz 100 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Gummistoff bezeichnete, als Meterware eingehende Ware besteht aus drei aufeinandergeklebten Gewebelagen. Die obere Lage (Schauseite) ist ein Baumwollengewebe, das durch Aufstreichen von mit schwarzer Farbe versetztem Leinöl und durch Einpressen von Narben lederähnlich gemacht ist (Ledertuch). Mit dieser ist durch eine Zwischenlage aus Kautschuk ein stark mit Kautschuk getränktes Baumwollengewebe verbunden. Die untere Lage bildet ein bunt gewebtes körperbindiges Gewebe aus Wolle und Baumwolle. Waren der beschriebenen Art sind wegen des Kautschuks nach der Tarifnummer 580 mit 100 Mk. für den Doppelzentner zollpflichtig. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Ledertuch" Absatz 3 und Stichwort „Gewebe" Ziffer 12 Abs. 2. Die Ware soll beim Beziehen von Wagenverdecken Verwendung finden. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 403. Vorhangstoffe. Zollsatz 500 Mk. für einen Doppelzentner. Die Proben stellen dichte Gewebe aus Kunstseidenabfallgarn und aus Garn von merzerisierter Baumwolle dar die ein Gewicht von mehr als 120 g auf einen Quadratmeter Gewebefläche haben und nach Angabe des Fragestellers zwar nicht auf Jacquardstühlen, aber in einer Breite von 130 cm gewebt sind und als Vorhangstoffe verwendet werden sollen. Sie sind als dichte Gewebe für Möbel- und Zimmerausstattung teilweise aus Seide, im Stück als Meterware eingehend, nach der Tarifnummer 403 zum Satze von 500 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gewebe" Ziffer 1 b 2 und Anmerkungen zu Ziffer 1 b. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Tarifnummer 506. Kunstleder (Ledertuch). Zollsatz 90 Mk. für einen Doppelzentner. Die vorgelegte Warenprobe ist ein dünnes Baumwollengewebe mit einem schwarzen, auf der einen Seite glänzenden und nach Kampfer riechenden Ueberzuge. Der Ueberzug besteht nach dem Gutachten der Großherzoglich Badischen Chemisch-Technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe aus Zellhorn und ist durch gravierte Walzen so bearbeitet, daß die Ware ein dem chagrinierten Leder ähnliches Aussehen erhalten hat. Die Ware, die auch in anderen Farben eingeführt werden soll, ist als mit Zellhorn überstrichenes Gewebe nach der Tarifnummer 506 zu verzollen. Als Kunstleder kann sie nicht angesehen werden, weil sie nicht aus Lederabfällen besteht, ebenso nicht als Ledertuch oder als Buchbinderzeugstoff, weil der Ueberzug aus Zellhorn besteht. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gewebe" Ziffer 7 c. Verwendungszweck: Herstellung von Portefeuillewaren, Futterwaren für Schuhe und mitunter auch Verwendung in der Buchbinderei. Herstellungsland ist Italien.

Tarifnummer 651. Kunstlederpappe (Fibre-Karton). Zollsatz 6 Mk. für einen Doppelzentner. Die Warenprobe ist eine starke bräunliche lederähnliche Pappe. Sie besteht nach dem Gutachten der Großherzoglich Badischen Chemisch-Technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe aus pflanzlichen Faserstoffen, denen etwa 3 Prozent Asbestfasern beigemengt sind. Ferner ist ein geringer Gehalt an Lederfett festgestellt worden. Die pflanzlichen Fasern sind im wesentlichen verholzt und zeigen einen lohartigen Geruch. Die Ware ist unter hohem Druck ohne weitere Zusätze anorganischer Natur sehr sorgfältig hergestellt. Die Asbestfasern bleiben als unwesentlich außer Betracht. Amtliches Warenverzeichnis „Kunstlederpappe". Die Ware soll bei der Herstellung von Schuhabsätzen Verwendung finden. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 606. Zelluloid in Tafeln (Perlmutternachahmung). Zollsatz 250 Mk., vertragsmäßig 225 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Zelluloid in Tafeln bezeichnete Ware besteht aus einer sich als Perlmutternachahmung darstellenden stärkeren Zellhornplatte, die mit einer dünneren bläulichweißen Zellhornplatte unterklebt ist. Durch das Zusammenkleben werden die Platten zu einer Ware, die als solche teilweise aus Perlmutternachahmung nach der Tarifnummer 606 mit 250 Mk., vertragsmäßig 225 Mk. für einen Doppelzentner zollpflichtig ist. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Perlmutterware" Ziffer 2 und Stichwort „Perlmutter" Anmerkung. Die Ware soll zur Herstellung von Knöpfen und Messerschalen Verwendung finden. Herstellungsland ist Oesterreich.

Tarifnummer 604. Einfuhr von Galalithknöpfen unter unzutreffender Bezeichnung. Nach einer Mitteilung des Königlich Preußischen Finanzministers sind kürzlich bei einer Zollstelle in Frankfurt a. M. mit der Post aus Oesterreich-Ungarn eingegangene Knöpfe aus Galalith, die eine Schildpattnachahmung darstellten und daher nach der Tarifnummer 604 zum Satze von 250 Mk., vertragsmäßig 225 Mk. für einen Doppelzentner zollpflichtig waren, unter der Bezeichnung „Steinnußknöpfe" zur Abfertigung gestellt worden. Die unrichtige Bezeichnung Steinnußknöpfe befand sich sowohl in der Zollinhaltserklärung wie in der Rechnung. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß auch anderwärts versucht wird, Galalithknöpfe der in Rede stehenden oder ähnlicher Art als „Steinnußknöpfe" — Tarifnummer 646, Zollsatz 150 Mk., vertragsmäßig 45 Mk. für einen Doppelzentner — einzubringen.

Tarifnummer 343. Kollit und Kollitasbest. Zollsatz 25 Mk. für einen Doppelzentner. Kollit ist eine zähflüssige, harzartig-klebrige Masse von gelbbrauner Farbe und Kollitasbest eine zähflüssige, harz

artig-klebrige Masse von dunkelbrauner Farbe. Die Waren, die nach einem patentierten Verfahren hergestellt sind, kennzeichnen sich durch ihren starken, besonders beim Erwärmen hervortretenden Geruch nach Phenolen und Formaldehyd, weiter aber auch dadurch, daß sie in Natronlauge, Aether, Weingeist, besonders leicht aber in Azeton, löslich sind, sowie auch dadurch, daß die erhaltenen Lösungen deutlich die Lebbinsche Formalinreaktion geben, als mit Hilfe von katalytisch wirkenden Basen hergestellte Kondensationserzeugnisse von Phenol (Karbolsäure) und Formaldehyd, deren Konsistenz vom Grade der Kondensation abhängt. Derartige Erzeugnisse sind im Handel unter dem Namen „Bakalit" bekannt und dienen als Ersatz für Zellhorn. Eolit hinterläßt beim Verbrennen 1,75 Prozent weiße, in Alkalikarbonaten bestehende Asche und ist in Azeton vollkommen löslich. Eolitasbest hinterläßt beim Glühen und bei der Lösung in Azeton etwa 9 Prozent Asbest. Eolit dient nach Angabe des Fragestellers für sich allein oder gemischt mit Füllstoffen, z. B. mit Asbest oder mit Holzstoff usw., zum Pressen von Formstücken in der Kalt- oder Heißpresse und ist dazu nach der sachverständigen Untersuchung verwendbar. Eolit und Eolitasbest sind mit Rücksicht auf ihre Verwendbarkeit zur Lackierung als durch Auflösung eines dem Zellhorn ähnlichen Stoffes in Alkalien und Phenolen hergestellte, dem Zellhornlack gleichzustellende Lacke nach der Tarifnummer 343 mit 25 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Der Zusatz von Asbest ist auf die Tarifierung ohne Einfluß. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Zellhornlacke". Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Tarifnummer 639. Eolitpulver. Zollsatz 4 Mk. für einen Doppelzentner. Die Probe besteht in einem rötlichgelben, harzartigen, leicht zusammenbackenden Pulver. Die Ware, die der Fragesteller nach einem ihm patentierten Verfahren herstellt, kennzeichnet sich durch ihren starken, besonders beim Erwärmen hervortretenden Geruch nach Phenolen und Formaldehyd, weiter aber auch dadurch, daß sie in Natronlauge, Aether, Weingeist, besonders leicht aber in Azeton, löslich ist, und dadurch, daß die erhaltenen Lösungen deutlich die Lebbinsche Formalinreaktion geben, als ein mit Hilfe von katalytisch wirkenden Basen hergestelltes Kondensationserzeugnis von Phenol (Karbolsäure) und Formaldehyd, dessen Konsistenz vom Grade der Kondensation abhängt. Derartige Erzeugnisse sind im Handel unter dem Namen „Bakelit" bekannt und dienen als Ersatz für Zellhorn. Das Eolitpulver brennt mit rußender Flamme fast ohne Rückstand und scheidet bei der Lösung in Azeton einen geringen, etwa 2 Prozent betragenden, weißen, als Kondensationserzeugnis des Formaldehyds erkannten Bodensatz ab. Eolit dient zum Pressen von Formstücken in der Kalt- oder Heißpresse und ist dazu nach der sachverständigen Untersuchung verwendbar. Das Eolitpulver läßt sich schon beim Erwärmen auf Wasserbadwärme zu einer plastischen Masse kneten, die nach dem Erkalten hart und spröde wird. Es ist deshalb als ein dem Zellhorn ähnlicher Stoff anzusehen und nach der Tarifnummer 639 mit 4 Mark für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Zellhorn" Ziffer 1. Herstellungsland ist Oestereich-Ungarn.

Tarifnummer 670, 671 und 672. Zollbehandlung von Zellophane. Unter der Bezeichnung Zellophane sind aus Frankreich gelatineähnliche Blätter (Bogen) eingeführt worden, die zur Verpackung von Nahrungs- und Genußmitteln, Parfümerien, Chemikalien und dergleichen, sowie zu pharmazeutischen Zwecken (dann Gaudafil genannt) dienen. Diese Ware war bisher der Tarifnummer 639 und dem Zollsatz von 100 Mk. für einen Doppelzentner zu unterstellen, weil sie aus einem dem Zellhorn ähnlichen Stoffe hergestellt ist und daher eine Verzollung wie polierte Blätter aus Zellhorn angemessen erschien. Indessen wurden diese Zollsätze nicht von allen Zollstellen angewandet. Dieser Umstand und wiederholte Klagen der den Inlandsvertrieb bewirkenden Firma über die Gleichstellung von Zellophane und Zellhorn haben den Reichskanzler (Reichsschatzamt) veranlaßt, in eine erneute Prüfung der Angelegenheit einzutreten. Nach einem Gutachten der Kaiserlich Technischen Prüfungsstelle und nach dem Ergebnis der im Benehmen mit den Königl. Preuß. Ministern der Finanzen und für Handel und Gewerbe angestellten Erhebungen wird die Zellophane aus Holzzellstoff durch chemische Behandlung im Viskose- und Koagulationsverfahren in dünnen Häutchen hergestellt. Sie wird daher als ein dem Zellhorn ähnlicher Stoff nicht angesehen werden können. Ebensowenig empfiehlt sich ihre Gleichstellung mit Papier, mit dem sie nur den Urstoff (Zellulose) gemeinsam hat. Vielmehr ist die Zellophane entsprechend der Ueberschrift zu den Tarifnummern 670 bis 672 als anderweit nicht aufgeführte Ware aus Zellstoff, also nach den Vorschriften unter Ziffer 8 des Stichworts „Papier und Pappwaren" im Warenverzeichnis zu verzollen.

Tarifnummer 250. Talgersatz. Zollsatz 10 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Talgersatz bezeichnete Ware hat ein braunes Aussehen, talgartiges Gefüge und einen ausgesprochenen Wollfettgeruch. Bei der chemischen Untersuchung zeigte sie einen Fettsäuregehalt von 14,3 Prozent und war nur zum Teil verseifbar. Das Unverseifbare betrug 67,7 Prozent und bestand zum größten Teil aus Paraffin vom Erstarrungspunkt 50° C. und aus unverseifbaren Anteilen des Wollfettes. Aus der verseiften Substanz wurden Wollfett und andere Fettsäuren ausgeschieden. Die letzteren stammen offenbar aus Palmöl. Wachsarten, wie Bienen-, Insekten- oder Pflanzenwachse, sind in der Ware nicht enthalten. Auch die Verwendung von rohem oder gereinigtem Erdwachs wird nach der chemischen Untersuchung als ausgeschlossen bezeichnet. Die Ware besteht aus Wollfett, Paraffin und fettem Oel (Palmöl). Es liegt somit ein Gemenge vor, dessen zolltarifarisch höchstbelegter Bestandteil, Paraffin, in einer Menge von über 5 Prozent vorhanden ist. Die Ware ist wie rohes Paraffin nach der Tarifnummer 250 zum Zollsatz von 10 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Paraffin" Absatz 1 sowie Vorbemerkung 9. Verwendungszweck: Fetten der verschiedenartigsten Ledersorten nach der Gerbung zur Erzielung von Geschmeidigkeit. Herstellungsland ist England.

Die Kaiserl. Technische Prüfungsstelle hat über die in Rede stehende Ware nachstehendes Gutachten abgegeben: Der Talgersatz ist eine hellbraune, paraffinartig feste Masse von wollfettartigem Geruche. Ihr Erstarrungspunkt nach Finkener liegt bei 45,7° C., ihr Schmelzpunkt im Kapillarrohr bei 47,5° bis 48,5° C. Von unverseifbaren Bestandteilen wurden 79 Prozent abgeschieden, also noch erheblich mehr, als bei der ersten amtlichen Untersuchung ermittelt worden ist. Von diesem Unverseifbaren waren 3 Prozent in Essigsäureanhydrid lösliche Bestandteile des Wollfetts, der Rest von 76 Prozent bestand in gelblichweißem, bei 48° bis 49° C. erstarrendem Paraffin und war nur durch geringe Mengen öalrtiger Bestandteile verunreinigt. Der Gehalt der Ware an Fettsäuren (berechnet als Oelsäure) betrug 13,9 Prozent. Die Anwesenheit fetter Oele, wie Palmöl, neben dem Wollfett, hat sich mit Sicherheit nicht nachweisen lassen. Ihre Menge könnte jedenfalls nur gering sein und würde auf die Tarifierung keinen Einfluß haben. Hiernach besteht der Talgersatz in der Hauptsache aus einem Gemisch von Paraffin und Wollfett, in dem das Paraffin allein etwa $^{4}/_{5}$ der Gesamtmenge ausmacht. Derartige Erzeugnisse können ihrer Zusammensetzung und Beschaffenheit nach als Schmiermittel der Tarifnummer 260 nicht mehr angesehen werden. Auch die Zweckbestimmung des Talgersatzes ist nicht die eines Schmiermittels im üblichen Sinne. Dagegen rechtfertigt der hohe Paraffingehalt vollkommen die zolltarifarische Gleichstellung der Ware mit Rohparaffinen. Hierbei sei, trotzdem die Verhältnisse etwas anders liegen als bei den paraffinhaltigen Mineralölerzeugnissen, darauf hingewiesen, daß bei letzterem bereits ein Paraffingehalt, der nur etwa $^{1}/_{5}$ desjenigen des Talgersatzes beträgt, die Verzollung der Ware als Rohparaffin nach der Tarifnummer 250 bedingt. Gegen die erteilte Tarifauskunft sind daher Bedenken nicht zu erheben.

Tarifnummer 495 und 499. Gewebe aus Papiergarn. Zollsätze 65 Mk. und 300 Mk. für einen Doppelzentner. Gewebe aus Papiergarn (gesponnenen Papierstoffstreifen), die sich als Nachahmungen von Geweben aus Hanfgarn darstellen, in 22 verschiedenen Ausführungen, wovon Muster H 1 in abgepaßt gewebten Längen, die übrigen Muster im Stück als Meterware eingehen sollen und von denen: 1. die Muster W 1 bis 5 (als Wandbekleidung dienend) und die Muster L 1 bis 6 (als Fußbodenbelag dienend) köperbindig, dicht und (aus verschieden gefärbten Fäden) bunt gewebt sind; 2. die Muster V 3 bis 10 (als Verpackungsstoffe dienend) teils leinwandbindig, teils verstärkt und versetzt leinwandbindig, teils köperbindig, sämtlich undicht und gefärbt sind — die Muster V 3 bis 10 sind nach Aussehen und Verwendungszweck der Sackleinwand gleich zu achten und deshalb zu den groben Geweben zu rechnen; 3. das Muster H 1 (als Handtuchstoff dienend) versetzt leinwandbindig, undicht und bunt gewebt ist. Das Muster H 1 ist mit Rücksicht auf seine Webart (in das sonst aus gebleichten Fäden bestehende Gewebe sind in der Kettrichtung mehr als 2 Millimeter breite Streifen aus gefärbten Fäden eingetragen) nicht als grob anzusehen. Die Proben sind, wie folgt, zollpflichtig: 1. Muster W 1 bis 5 (Wandbespannungsstoffe) und Muster L 1 bis 6 (Fußbodenläufer) sowie Muster V 3 bis 10 (Verpackungsstoffe) nach der Tarifnummer 495 zum Zollsatz von 65 Mk. für einen Doppelzentner; 2. Muster H 1 (Handtücher) nach der Tarifnummer 499 zum Zollsatz von 300 Mk. für einen Doppelzentner. Herstellungsland ist Holland.

Tarifnummer 652. Kongoleum (Ersatz von Linoleum). Zollsatz 10 Mk. für einen Doppelzentner. Eine als Fußbodenbelag (Ersatz von Linoleum) dienende, reichlich 1,5 mm dicke, zur Erhöhung ihrer Widerstandsfähigkeit mit Stearinpech oder dergleichen getränkte, dadurch in der Masse schwarz gefärbte, beiderseits mit einem Farbenüberzuge versehene Pappe. Der Ueberzug ist an der Schauseite besonders stark aufgetragen und durch Bedrucken in der bei nicht eingelegtem Linoleum gebräuchlichen Weise mehrfarbig gemustert. Die Rückseite ist mit einer roten Oel- oder dergleichen Farbe behandelt. Die Ware ist den farbig gestrichenen Pappen gleichzustellen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Pappen" Ziffer 4. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika. Nach den angestellten Erörterungen besteht kein Zweifel, daß die Ware, die in Rollenform eingeht, als Wandbekleidung nicht verwendet werden kann, da die Behandlung der Rückseite mit Oelfarbe ein Ankleben an Wandflächen unmöglich macht.

Tarifnummer 664 und 670. Isolationspapier. Zollsätze 12 Mk. und 15 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Isolationspapier oder Isolationsfilzpapier bezeichnete Ware besteht aus zwei Lagen papierartig vereinigter Baumwollfasern, die mit einer Kautschuklösung versehen und unter Druck zu papierartigen Blättern zusammengepreßt sind. Sie ist wegen ihrer papierähnlichen Beschaffenheit als mit Kautschuklösung bestrichenes und durchtränktes Papier nach der Tarifnummer 664 mit 12 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Beim Eingang in Rollen von einer Breite von 20 cm oder darunter ist die Ware als Papierware nach der Tarifnummer 670 mit 15 Mk. für einen Doppelzentner zollpflichtig. Die Ware soll bei der Isolierung für elektrische Zwecke Verwendung finden.

Tarifnummer 694. Krystolonscheiben (künstliche Schleifscheiben) Zollsatz 24 Mk., vertragsmäßig 12 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Krystolonscheiben bezeichneten, in der Mitte durchlochten Schleifscheiben bestehen aus einer grauschwarzen, metallisch glänzenden, ziemlich grobkörnigen, kristallischen Masse, in der einzelne Kristalle, wie das Mikroskop erkennen läßt, regenbogenfarbig schillern. Sie haben eine große Härte und bestehen nach der chemischen Untersuchung teilweise aus Karborund (Siliziumkarbid). Ihr Durchmesser beträgt 10 cm, das in der Mitte befindliche Loch ist mit Blei bekleidet. Sie dienen zum Schleifen. Es liegen hienach künstliche Schleifscheiben teilweise aus Karborund vor, die wegen ihrer groben Körnung sich nur zum Schleifen, nicht aber auch zum Polieren eignen. Das Lochfutter aus Blei bleibt bei der Zollbehandlung außer Betracht. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Schleifscheiben" Ziffer 2 sowie Stichwort „Schleif- und Wetzsteine" Ziffer 1 und Anmerkung 2. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 162. Einfuhr eines Gemenges von Kasein mit mehr als 5 Prozent Roggenmehl. Ueber hamburgische Zollstellen sind im hamburgischen Freihafengebiete hergestellte Gemenge von Kasein mit mehr als 5 Prozent Roggenmehl eingeführt worden. Die Mischware, die gemäß Vorbemerkung 9 zum Warenverzeichnis wie Roggenmehl nach der Tarifnummer 162 zum vertragsmäßigen Zollsatz von 10,20 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen ist, war zunächst irrtümlicherweise als Kasein nach der Tarifnummer 373 zum vertragsmäßigen Zollsatz von 6 Mk. für einen Doppelzentner abgefertigt worden. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß der Versuch gemacht werden wird, derartige Gemenge auch anderwärts als Kasein einzuführen.

Tarifnummer 640. Einfuhr von Knöpfen aus Zellhorn. Bei einer Königl. Bayerischen Zollstelle sind im Postverkehr aus Oesterreich unter der Anmeldung „Knöpfe" oder „Knöpfe aus unedlem Metall" Knöpfe für Bekleidungszwecke eingegangen, die aus drei Teilen zusammengesetzt waren: einem Rund- und einem Mittelstück aus farbig lackiertem Eisenblech und einem zwischen diesen beiden Teilen konzentrisch eingefügten ringförmigen Einsatz von weißer Farbe. Dieser Einsatz bestand bei dem einen Teil der Knöpfe ebenfalls aus lackiertem Eisenblech, während er sich bei dem anderen Teile als ganz aus Zellhorn bestehend erwies. Die Knöpfe der letzteren Art wurden daher zutreffend nach der Tarifnummer 640 zum Satze von 200 Mk. für einen Doppelzentner verzollt. Die verschieden zu verzollenden Knöpfe waren weder in der Sendung noch in der Rechnung ausgeschieden. Sie trugen sogar ein und dieselbe Fabriknummer. Außerdem lagen unvollständige Zollinhaltserklärungen vor, so daß anzunehmen ist, daß eine Zollhinterziehung beabsichtigt war.

J. B.

Technische Notizen.

Berichtigung. In Nr. 8 der „Kunststoffe", Jahrgang 1914, findet sich auf Seite 141 in einem Aufsatz des Herrn Dr. Nishida, Aboshi (Japan) eine Angabe über Eigenschaften des Azetat-Zelluloids (Zellon), die nicht den Tatsachen entspricht. — Der Autor ist der Ansicht, das Zellon sei „ein noch nicht ganz vollkommenes Ersatzmittel des Zelluloids, weil es sehr schwer ist, dicke Platten und gemusterte Waren herzustellen." — Wie die zahlreichen, seit Längerem auf dem Markte befindlichen Sorten des Zellons zur Genüge dartun, ist die Fabrikation desselben soweit fortgeschritten, daß es in völlig gleicher Weise wie Zelluloid in Platten, Stäben und Rohren von beliebiger Dimension, Farbe und Musterung nach patentgeschütztem Verfahren hergestellt werden kann. Die plastischen Eigenschaften des Zellons sind durchaus die gleichen wie die des Zelluloids, sodaß auch die Weiterverarbeitung zu Gegenständen der verschiedensten Art und Anwendung in ganz der gleichen Weise wie beim Zelluloid vorsichgehen kann, nur daß die aus Zellon gefertigten Artikel den unschätzbaren Vorzug der schweren Entzündlichkeit und Brennbarkeit besitzen, der gegenüber dem so feuergefährlichen, aus Schießwolle hergestellten Zelluloid nicht hoch genug bewertet werden kann.

Rheinisch-Westfälische Sprengstoff-Akt.-Ges.

Bezeichnung der Kunstseide. Entsprechend der Naturseide hat man auch für Kunstseide den Begriff der Deniers eingeführt, wobei ein den. das Gewicht von 9000 Meter in Gramm bedeutet (legaler Titer). Während nun bei der Naturseide eine derartige Angabe schon annähernd die Beschaffenheit des, aus Elementarfäden zusammengesetzten, Fadens, angibt, ist dies bei der Kunstseide durchaus nicht der Fall, da bei dieser die Stärke des Fadens große Verschiedenheiten aufweist. Allerdings ist bei der Naturseide auch keine gleichmässige Stärke des Elementarfadens vorhanden, denn diese ist selbst nicht beständig in den einzelnen Kokons; aber die Arbeiterin bemüht sich doch aus den verschiedenen Elementarfäden ein möglichst gleichmässiges Produkt herzustellen. Nun ist es aber ganz klar, daß eine Kunstseide von 100 den., welche aus 12 Elementarfäden besteht viel weniger wertvoll ist als eine solche die aus 24 Fäden besteht. Es erscheint daher wünschenswert, wenn in der Bezeichnung der Kunstseide auch die Anzahl der Elementarfäden ersichtlich ist. Man könnte also etwa wie folgt schreiben: $\frac{100}{16}$ den., was bedeuten würde, eine Seide von 100 den., welche aus 16 Elementarfäden hergestellt ist. — Ich hoffe, daß mein Vorschlag Anklang findet.

Chemnitz i. S. Dr. Arnold Bernstein.

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden unter Zusatz von Reduktionsmitteln. Dr. János Gsell und Fa. Alois Schlesinger, Ofenpest.

Deutsche Patent-Anmeldung G. 39392, Klasse 39b. Eingereicht am 11. Januar 1913, ausgelegt am 9. März 1914.

Es ist bekannt, aus Phenolen und Aldehyden, z. B. Formaldehyd bei Gegenwart von Reduktionsmitteln Kondensationsprodukte herzustellen, doch ist es bisher noch nicht gelungen, Massen zu erhalten, welche vollständig klar und farblos sind und sich auch nach längerem Stehen an der Luft nicht färben.

Es hat sich nun gezeigt, daß man vollständig farblose und sich auch nicht färbende Kondensationsprodukte erhält, wenn man bei der Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden, z. B. Formaldehyd als Reduktionsmittel ein Alkalistannat oder Stannochlorid verwendet.

Beispiel:

100 g frisch destilliertes Phenol werden mit 100 g Handelsformalinlösung (40 prozentig) vermengt und dem Gemisch $^1/_5$ g Stannochlorid zugegeben. Das Gemisch wird dann auf einem Wasserbad bei einer mäßigen Temperatur (nicht über 70° C.) solange erhitzt, bis die Lösung sich in zwei Schichten trennt und zwar in eine obere wässerige und eine untere ölige Schicht. Letztere wird in einem Scheidetrichter abgeschieden, mit Wasser wiederholt ausgeschüttelt, um die letzten Spuren des Kondensiermittels zu entfernen, die enthaltene viskose Flüssigkeit wird dann auszentrifugiert, bis alles in ihr suspendierte Wasser entfernt ist, worauf sie in eine Form gegossen und bei einer Temperatur von 100° C. oder mehr bis zur vollständigen Erhärtung der Masse erwärmt wird. Man erhält eine vollkommen farblose Masse. Mit Natriumstannat kann nach denselben Vorschriften gearbeitet werden, und werden von diesem Stoff 3 g genommen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden unter Zusatz von Reduktionsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel Alkalistannate oder Stannochlorid verwendet werden.

Fabrikation von Schirm- und anderen Griffen aus Zelluloid. Seit die Gebrüder Hyatt, Newark bei New Jersey, 1869 das Zelluloid entdeckten und bald zu großer Vollkommenheit gebracht haben, ist selten ein Rohstoff so vielfältig, teils zu Gebrauchs-, teils zu Schmucksachen usw. verwendet worden wie das Zelluloid, obgleich seine leichte Entzündbarkeit erst manche Bedenken dagegen gab. Doch jetzt hat sich die Rohstoffabrikation sehr bedeutende Mühe gegeben, durch weniger Zusatz von Kampfer usw., sondern anderen nicht so feuergefährlichen Stoffen die Entflammbarkeit zu verringern, und dadurch ist auch der Verbrauch von Zelluloid zu Schirmgriffen sehr gestiegen, da nach vielen Versuchen heute noch nicht ein gleiches leicht formbares Material dem Zelluloid an die Seite gestellt werden kann, obgleich es an Versuchen nicht gefehlt hat.

Das Zelluloid wird in Röhren, massiven Stäben und Platten hergestellt. Können die Röhren nur in beschränkten Farbenvariationen hergestellt werden, so ist in Stäben und Platten das Farbensortiment unbegrenzt. Transparent, wasserhell, Knochenweiß, creme, schwarz, Elfenbein, Bernstein, klar und wolkig, Schildpatt, Malachit, Lapis lazuli, Horn, Korallen, Perlmutter, Tigerauge, Achate aller Farben, vielseitigste Phantasiemachungen sind zurzeit modern.

Die Griffe werden aus massivem, vollem Material, also ohne Einlegen anderen Füllmaterials, wie auch aus hohlen Röhren mit Gips- und Holzeinlage gefertigt. Massive Griffe können gebogen und geklebt oder geprägt werden. Der Zuschnitt erfolgt vermittelst ganz schwacher Kreissägen, auf welche man entweder von oben Wasser tropfen läßt, oder die unter dem Sägetisch ein Wassergefäß passieren. Das zugeschnittene Material wird in einem Bassin kochenden Wassers erweicht, dann freihändig oder auch in oder über Holzformen in entsprechende Fassons gebogen, hierauf sofort zum Kalt- und Hartwerden in kaltes Wasser gelegt. Sollen dieselben gespalten oder geflochten werden, so werden die geraden Zuschnitte, also vor dem Biegen, in heißem Wasser etwas erweicht, gespalten, mit Stecheisen ausgeschnitzt, doch derart, daß die ausgestochenen Bänder noch mit dem Griff zusammenhängen, um nach Wunsch umwunden oder zurückgebogen und angekittet zu werden. Um Verstärkungen am Ende oder Bug zu erzielen, werden Stücke mit Azeton aufgekittet und nach dem Trocknen diese Stellen gefräst. Häufig werden auch auf gebogenen Haken, Krücken und Schleifen buntfarbige Röhren als Auflage geklebt und darin Ornamente aufgefräst oder geschnitzt.

Geprägte Griffe zu erzeugen bedarf man eiserner Schlagpressen (Wurfbalancier) und für jede Form und Größe Prägeformen aus Rotguß. Das erweichte Zelluloid wird in die vorgewärmte Prägeform gelegt, diese in die Presse eingesetzt und letztere kräftig zugeschlagen. Um das Herausnehmen aus der Form zu erleichtern, wird letztere vor jeder Pressung mit Seifenwasser ausgepinselt. Nachdem der gereinigte Griff kalt und hart geworden, wird derselbe nachgefeilt und die sichtbare Preßnaht entfernt.

Hohle Griffe werden durch direkten Dampf geblasen oder in kochendem Wasser gezogen, aufgeweitet und aufgekocht. Geblasen werden alle reich ornamentierten, gezogen werden die einfacheren glatten Griffe. Zum Blasen benutzt man die Messing- oder Rotguß-

formen, die ebenso wie die Prägeformen aus zwei Teilen bestehen und die ausgravierten Fassons von meist zwei Griffen enthalten. Diese Blasform ist an zwei Seiten offen und an beiden Oeffnungen mit Gewinde versehen. Auf diese Gewinde werden zwei Flügelschraubmuttern geschraubt; die eine Verschraubung ist geschlossen, die andere besitzt eine Oeffnung. Durch diese Oeffnung wird ein Rohr eingeführt, das mit Ventil versehen und vermittelst starken Gummischlauchs mit der direkten Dampfleitung verbunden ist. Das Zelluloidrohr wird in kochendem Wasser erweicht, vorsichtig in die Metallform eingelegt, die Schraubmuttern aufgeschraubt und direkter Dampf einströmen gelassen. Während der Dampf einströmt, hält man die Blechform in ein Bassin kalten Wassers. Der einströmende Dampf treibt das Zelluloid in die Gravierungen der Form, er bläst zwei Griffe aus. In den Fuß des hohlen Griffes wird ein Stück Holz gekittet, darauf wird der Griff mit geweichtem Gips ausgegossen. Nachdem der Gips erhärtet, wird die vordere Oeffnung, bei Krücken beide Oeffnungen, mit Zelluloidplatten verkittet. Der überstehende Verschluß wird, wenn genügend trocken, verfeilt.

Gezogene Griffe werden auf einem Ziehdorn ausgeweitet. Ziehdorne sind spitz zulaufende runde Eisen und auch flache, spitz zulaufende Schwertformen aus Eisen oder Rotguß. In das erweichte Zelluloidrohr wird das Ziehschwert oder der Dorn hineingetrieben und ersteres dadurch aufgezogen oder erweitert. Jetzt wird ein Holzgriff in das aufgeweitete Zelluloid gesteckt, und nun legt man es in kochendes Wasser. Das vorher erweiterte Zelluloid geht in kochendem Wasser wieder ein, will in seinen ursprünglichen Umfang zurück und kocht sich infolgedessen auf seinem Holzkern fest auf. Viele hohle Griffe, als gedrehte, gewundene, sog. fassonierte, alle Schleifen können nicht auf Holzkern aufgekocht werden. Nach dem Aufweiten wird ein runder, vier- oder dreikantiger, gedornter oder sonstig fassonierter Weichgummi mit Schmierseife getränkt, in das Zelluloidrohr gezogen und ins kochende Wasser gelegt. Das Zelluloid kocht sich fest auf den Gummi an und nimmt daher dessen Form an, wird jetzt gedreht, gewunden und in entsprechende Fassons gebogen. Jetzt wird der weiche Gummi rasch herausgezogen und der fertige Griff in Wasser gekühlt. Holzbüchsen einkitten, ausgipsen, Verschluß kleben, feilen usw. erfolgt wie oben beschrieben.

Sind die Griffe sauber gefeilt, so werden dieselben auf Schwabbelscheiben geschliffen. Die Schwabbelscheiben sind von Köpernessel, der zu schleifende Griff wird mit feuchtem Bimsstein bestrichen, kräftig gegen die Schleifscheibe gedrückt und dadurch geschliffen. Ist der Griff sauber geschliffen, so ist er wohl glatt, aber ohne Glanz, er muß daher noch poliert werden. Die Polierscheibe ist wie die Schleifscheibe gefertigt, besteht aber anstatt aus Köpernessel aus weichem Tuch oder Barchent. Poliert wird verschieden: mit Tripel, Wiener Kalk, Stearinöl oder Polierkompositionen.

Nach dem Polieren folgt das Beizen und Malen. Gemalt und gebeizt wird mit spritlöslichen, lichtbeständigen Farben. Eine schöne Hippopotamus-Beize ergibt übermangansaures Kali. Um einzelne Stellen oder Dessins weiß zu erhalten, hingegen den ganzen übrigen Griff zu beizen, wird die betreffende Stelle mit Decklack gedeckt. Nach dem Beizen wird der Decklack mit Terpentin abgewaschen. Um Nilpferdzahn (Hippopotamus) zu imitieren, werden nach dem Beizen helle und dunkle Stellen herausgeschliffen. Blumen werden ganz freihändig gemalt. Blumen und Arabesken werden mit dem Stichel gestochen (geschnitzt) und meist danach mit Bronze bronziert. Zurzeit werden auch viele Aluminium-Einlagen verarbeitet. Diese werden mit Nieten aufgekittet und dann in den Griff eingeprägt und später die Einlagen schwach ziseliert, geschnitzt. Zum Teil werden auch vergoldete oder versilberte Ringe, Bänder, Kappen und Stifte als Beschläge angebracht. (Zeitschrift für Drechsler.)

Die Bedeutung des Kaseins für die Technik. Heutzutage gibt es wohl kaum ein Naturprodukt, das die Technik sich nicht in irgend einer Weise nutzbar gemacht hat. Nachstehend seien einige Mitteilungen gemacht über die technische Verwertung der Milch oder vielmehr eines ihrer Hauptbestandteile: des Kaseins. Das Kasein (Käsestoff) gehört chemisch zur Gruppe der Eiweißkörper oder Albuminsubstanzen, die sich in jeder Tier- und Pflanzenzelle finden. In festem Zustande stellen diese Körper weiße, flockige, geruch- und geschmacklose Massen dar, die getrocknet durchscheinend, hornartig und spröde werden. Die wichtigste Eigenschaft der Eiweißstoffe, durch die auch das Kasein seine große Bedeutung für die Technik gewonnen hat, ist die, daß sie durch Behandlung mit Formaldehyd gehärtet werden können, und zwar so, daß sie ihre Sprödigkeit verlieren, wasserunlöslich werden und auch in Oel, Alkohol, Aether usw. nicht mehr aufquellen. Aus dem Kasein werden neuerdings plastische Massen hergestellt, die als Ersatz für Horn, Hartgummi, Schildpatt eine große Verbreitung gefunden haben. In mancher Beziehung ist diese Masse dem Zelluloid vorzuziehen, da sie absolut nicht feuergefährlich ist und durch Reibung nicht elektrisch wird, was bei Kämmen, die aus Hartgummi hergestellt sind, oft so lästig ist. Weniger angenehme Eigenschaften sind, daß sich die Gegenstände aus dieser Masse in feuchter Luft etwas verziehen, und ferner, daß sich dieses Material nicht so leicht pressen läßt wie Zelluloid, wohingegen es sich zu Drechslerarbeiten vorzüglich eignet.

Soll bei der Verarbeitung des Kaseins zu plastischen Massen ein tadelloses Material gewonnen werden, so ist schon bei der Ausscheidung aus der Milch die größte Sorgfalt nötig. Verwendbar ist nur reine, noch nicht saure Magermilch, d. h. Milch, die durch Zentrifugieren fast vollständig fettfrei gemacht ist. Die Ausfällung des Kaseins kann mittels Säuren bewirkt werden, wie es z. B. beim Sauerwerden der Milch der Fall ist, wobei sich der Milchzucker in Milchsäure verwandelt. Jedoch liefert auf solche Weise ausgefälltes Kasein später keine guten Resultate. Zur Ausfällung benutzt man vielmehr einen Stoff, der weder saure noch alkalische Eigenschaften besitzt, es ist dies das sogenannte Labferment, das sich im Magensaft des Kalbes und Schafes befindet und die Eigenschaft hat, Eiweißstoffe und so auch das Kasein, in der Milch zum Gerinnen zu bringen. Von dem so ausgefällten Kasein wird die überstehende Molke abgegossen und die Masse sogleich, bevor ein Faulwerden eintreten kann — wodurch das Kasein unbrauchbar würde — in die Trockenkammern gebracht. Der Trockenprozeß wird durch einen schwach erwärmten Luftstrom beschleunigt. Das getrocknete Material stellt eine hellgelbe, körnige Masse dar und kommt in dieser Form in den Handel.

Bei der Verarbeitung zu obenerwähnten Kunststoffen, von denen die Spezialität unter dem Namen „Galalith" (Milchstein) die bekannteste ist, hat nun das getrocknete Kasein zunächst einen Mahlprozeß durchzumachen. Das Feinmahlen geschieht in Porzellanmühlen, und zwar so, daß immer wieder das gröbere Material abgesiebt wird, bis alles gleichmäßig geworden ist und ungefähr die Form von Griesmehl angenommen hat. Dieses Mehl wird, um es klebend und gebunden zu erhalten, mit einer Flüssigkeit angerieben, in welcher — soll die fertige Ware gefärbt sein — der entsprechende Farbstoff gleich gelöst ist. Ein inniges, gleichmäßiges Verarbeiten ist von der größten Wichtigkeit; die ganze Masse muß einen durchaus homogenen Eindruck machen. Nachdem nun hieraus mit Hilfe einer hydraulischen Presse Platten gepreßt und diese in Trockenkammern durchgetrocknet sind, schreitet man zum letzten und wichtigsten Prozeß, zum sogenannten Härten. Zu diesem Prozeß werden die Platten oder etwa schon aus der rohen Masse gepreßte Gegenstände in ein Formaldehydbad von bestimmter Konzentration gebracht. Die unangenehm und stechend riechende Flüssigkeit befindet sich in ausgemauerten Reservoiren, die in Räumen mit guter Lüftungsanlage aufgestellt sind. Die Gegenstände werden so eingestellt, daß die Flüssigkeit möglichst von allen Seiten einwirken kann. Die Zeit der Einwirkung hängt natürlich von der Dicke der Gegenstände ab. Bei dicken Platten kann der Prozeß bis zu 6 Monaten dauern. Die fertig gehärtete Ware muß hierauf in warmem Luftstrom gut durchgetrocknet werden.

Was die Verwendungsgebiete des Galaliths anbetrifft, so ist außer der Kammindustrie besonders die Fabrikation von künstlichen Perlen und Korallen hervorzuheben, ferner die Knopfindustrie und endlich die Elektrotechnik, wo Galalith in großen Mengen als Isolierungsmaterial Verwendung findet. Erwähnenswert ist auch die Herstellung von Klaviertasten aus Galalith an Stelle des teuren Elfenbeins.

Außer diesem Verfahren, Gegenstände aus reiner Kaseinmasse herzustellen, benutzt man auch die außerordentliche Klebkraft des Kaseins, um aus ihm mit anderen Stoffen — wie z. B. Kork und Holzmehl — gemischt, plastische Massen zu gewinnen. Ferner vermengt man das Kasein zur Erzeugung von Kunstleder mit Lederabfällen; und künstliche Knochenarbeiten werden aus einer Mischung von gepulverten Knochenabfällen und Kasein hergestellt. Schöne, hornartige Massen soll man durch Vermischen mit Gips, Kaolin und Graphit erhalten. Imitationen von Ebenholz erhält man mit Hilfe von Ruß oder Beinschwarz; durch Mineralfarbenmischungen stellt man schildpattartige Produkte dar. Doch nicht nur zur Fabrikation von Kunststoffen hat das Kasein und seine klebende Wirkung große Bedeutung, auch als wasserdichter Kitt für Stein, Holz, Papier und viele andere Zwecke findet es mancherlei Anwendung. Die sogenannten Eiweißkitte sind fast alle mit Kasein hergestellt, mit Ausnahme von einigen wenigen, zu deren Herstellung Bluteiweiß, wie Ochsenblut, oder auch Pflanzeneiweißstoffe benutzt werden. Für die wichtigsten Verwendungsgebiete soll die Zusammensetzung einiger Eiweißkitte angegeben werden.

Einen billigen Kitt zur Ausfüllung von Fugen und Löchern in Gesteln erhält man durch Mischen von Kasein, gelöschtem Kalk und Sand. Besser soll dieser Kitt werden, wenn man dem Gemisch noch Holzasche zusetzt. — Einen brauchbaren Holzkitt stellt man aus einer Wasserglaslösung her, die mit Kasein und gelöschtem Kalk gemischt ist. Will man mit diesem Kitt zwei Holzkörper wasserdicht zusammenkitten, so bestreicht man sie mit dieser Flüssigkeit, läßt trocknen und preßt dann unter Erwärmen die Körper aufeinander. Kasein, nur mit Wasserglaslösung verrührt, ergibt einen guten Porzellan- und Glaskitt. — Mit einer Boraxlösung, der Kasein zugesetzt ist, kann man auf Leder-, Leinen- und Baumwollstoffen glänzende Ueberzüge herstellen. — Endlich sei noch ein Kaseinkitt erwähnt, der aus einem Teil Kampfer, 40 Teilen gebranntem Kalk und 200 Teilen Kasein besteht. Dieser Kitt ist unter Luftabschluß zu manchen Zwecken dienlich. —

Zum Schlusse seien noch einige Worte gesagt über Kaseinfarben, die sowohl als Oelfarben wie auch als Wasserfarben gebraucht werden. So stellt man Kaseinfarben für Holz und Eisen her, indem man z. B. für blaue Farben vier Teile Kasein und fünf Teile Berlinerblau und Oel verreibt oder zu einer grünen Farbe fünf Teile Kasein und fünf Teile Chromgrün mit Oel anrührt. Die Wasserfarben werden bei der sogenannten Kaseinmalerei verwendet, die ein Ersatz ist für die alte Freskomalerei, bei der die Farben auf den noch nassen Kalk der Wand aufgetragen wurden. Bei der jetzt üblichen Technik der Wandmalerei wird der Wasserfarbe als Bindemittel Kasein und

gebrannter Kalk zugesetzt. Diese Kaseinfarben dienen sowohl für Innen- als auch für Außenmalereien und zeichnen sich durch große Haltbarkeit aus. (Molkereizeitung.)

H. Ambronn, Ueber anormale Doppelbrechung beim Zelluloid. Werden Streifen von Zelluloid (sehr innige Mischung von Nitrozellulose und Kampfer) gedehnt, so tritt zunächst wie bei Glas, Gelatine usw. normale Anisotropie ein, indem die längere Achse des Index-Ellipsoides mit der Zugrichtung zusammenfällt. Wird die Dehnung stärker, so steigt jetzt die Doppelbrechung nicht mehr, sondern sinkt allmählich auf Null herab. Dies tritt dann ein, wenn bereits bleibende Deformation durch die Spannung hervorgerufen wurde. Läßt man nun die Zugspannung noch länger wirken, so daß die bleibende Deformation immer beträchtlicher wird — sie kann bis nahezu 100% betragen, so zeigt der Streifen jetzt wieder starke Doppelbrechung, aber der Charakter ist dem beim Beginne der Spannung entgegengesetzt; die längere Achse des Indexellipsoides liegt also senkrecht zur Zugrichtung. An solchen Streifen kann man den Charakter der Doppelbrechung leicht wieder umkehren, sowohl durch Erwärmung, die ein Isotropwerden der Kampferteilchen bewirkt, als durch ein Herauslösen des Kampfers mittels Xylols. H. Ambronn nimmt deshalb an, daß auch beim bleibend deformierten Zelluloid die Doppelbrechung eine Resultierende der normalen Doppelbrechung der Grundsubstanz, nämlich der Nitrozellulose und der eingelagerten optisch negativ submikroskopischen Kampferteilchen ist.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

39b. H. 74 109. Verfahren zur Darstellung von dem vulkanisierten Kautschuk ähnlichen Produkten. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 15. IV. 13.

3a. Z. 8844 Vorhemd aus Zelluloid oder ähnlichen Stoffen. Zerbster Celluloidwaren-Fabrik, G. m. b. H., Zerbst. 14. I. 14.

3e. I. 15 894. Künstliche Blume. Julius Jacobson, Charlottenburg. 26. VII. 13.

8k. C. 22 294. Verfahren zur Erhöhung der Geschmeidigkeit von Xylolin oder Textilosegespinsten. Emil Claviez, Adorf i. V. 22. VIII. 12.

8k. D. 28 936. Verfahren zur Herstellung von durchsichtigem Zeichenleinen. Dürener Fabrik Präparierter Papiere, G. m. b. H., Düren, Rheinl. 22. V. 13.

22h. G. 40 724. Verfahren zur Herstellung von Firnis aus halbtrocknenden Oelen, wie Tran und dgl., insbesondere für Wachstuch- und Linoleumherstellung; Zus. z. Anm. 39 052. Eduard Girzik, Wien. 30. XII. 13. (Oesterreich, 18. X. 13).

22h. L. 35 985. Verfahren zur Herstellung von Lacken und Firnissen aus Paracumaron und Parainden. Rudolf Lender, Neubabelsberg. 7. II. 13.

38c. B. 74 023. Verfahren zur Herstellung von furnierten Kunstholzplatten. Erich Fritz Johann Beckmann, Hamburg. 23. IX. 13.

39b. C. 23 204. Verfahren zur Herstellung von Gummimischungen mit oder ohne Verwendung von Füllstoffen. Condensite Company of America, Glen Ridge, New Jersey, V. St. A. 18. IV. 13.

39b. F. 36 973. Verfahren zur Trennung des vulkanisierten Kautschuks von Gewebe- und Metalleinlagen. Jules Frydmane, Paris, Frankr. 26. VII. 13.

39b. K. 54 180. Ersatzmittel des zur Aufhebung der Klebrigkeit von Gummiwaren dienenden Talkums. Frits Kripke, G. m. b. H., Neukölln. 6. III. 13.

39b. L. 31 735. Verfahren zur Herstellung von Gummigegenständen. Elisabeth Lamberty, Berlin-Wilmersdorf. 31. I. 11.

29a. D. 28 964. Maschine zum Spinnen künstlicher Seide im luftleeren bezw. luftverdünnten Raum. Maurice Denis in Mons. 27. V. 13

55b. A. 24 793. Verfahren zum Entharzen und Bleichen von Holzschliff, Strohstoff u. dgl. Aflenzer Grafit- und Talksteingewerkschaft, G. m. b. H., Wien. 20. X. 13.

55b. H. 73 544. Verfahren zur Herstellung von Zellulose aus den bei der Massenherstellung von Fußbodenhobelbrettern von den festen Messern der Hobelmaschine erzeugten langen Spänen Eduard Bödege und Fritz Wackernagel, Düsseldorf. 12. VIII. 13.

75c. B. 75 657. Verfahren zum Ueberziehen von senkrechten oder geneigten Wänden mit einer schmelzbaren organischen Masse. Borsari & Cie., Zollikon-Zürich, Schweiz. 23. I. 14.

75d. S. 39 079. Verfahren zur Nachbildung des Perlmuttermusters in Zeichnungen auf Glas. La Société E. Mauvillin, Guillet & Co., Courbevoie, Frankr. 19. V. 13.

22h. B. 65 940. Herstellung von Lack oder Firnis aus Kondensationsprodukten von Phenol und Formaldehyd. Bakelite-Gesellschaft m. b. H., Berlin. 20. I. 12.

81e. R. 35 050. Anlage zum Einfüllen, Lagern und Abfüllen feuergefährlicher Flüssigkeiten. Jean François Rolland und Pierre André Mauclère, Paris. 1. III. 12.

Erteilungen:

12o. 273 029. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseestern der Fettsäuren; Zus. z. Pat. 269 193. Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden. 7. V. 10.

12o. 273 101. Verfahren zur Darstellung von Essigsäureanhydrid. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow. 16. I. 12.

38h 273 361. Verfahren zum Verstärken und Wasserdichtmachen von Stoffen aller Art mittels Chromgelatineunter Wegfall der Belichtung. Philipp Schlichting, Hösel, Bez. Düsseldorf. 23. XI. 12.

38h 273 481. Verfahren zum Färben, Konservieren und Feuerfestmachen und zur Steigerung der mechanischen Festigkeit von Holz und Zellulose als Hauptbestandteile enthaltenen Materialien. Dr. Emil Trutzer, Freiburg i. B. 20. II. 13.

39a. 273 560. Maschine zur Herstellung von Hohlkörpern aus Zelluloid oder ähnlichen Stoffen. Georg Philipp, Neukölln. 7. VII. 11.

39b. 273 362. Verfahren zur Herstellung homogener Massen aus Kolloiden, Glyzerin und Mineralölen. Gummi (Foreign) Limited, Westminster, England. 23. III. 13.

39b 273 261. Verfahren zur Herstellung eines unschmelzbaren Kondensationsproduktes aus Phenolen und Formaldehyd unter Verwendung von Chlor als Kondensationsmittel. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. 23. VIII. 12.

39b. 273 482. Verfahren zur Einführung von Eiweiß in Kautschuk. Dr. Werner Esch, Hamburg. 22. II. 12.

12o. 273 706. Verfahren zur Darstellung von in Essigsäure und in Chloroform unlöslichen Azetylzellulosen. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 29. IV. 11.

28a. 273 854. Verfahren zur Behandlung von Leder, Häuten und Fellen mit harzartigen und paraffinartigen Körpern zwecks Erhöhung der Wasserundurchlässigkeit und zur Behebung der Schlüpfrigkeit. William Rosco Smith und John Durrant Larkin, Buffalo, New-York. 27. IV. 12.

20b. 273 769. Verfahren zur Trennung keratinartiger Substanzen von Fleisch- oder Hautteilen in tierischen Produkten. Reinhold Berth, offene Handelsgesellschaft, Berlin. 21. XI. 13.

29b. 273 800. Verfahren zur Herstellung von mit Wasser, Alkohol oder Salzlösungen fällbaren Lösungen aus Zellulose oder zellulosehaltigen Stoffen in konzentrierter Salzsäure. Dr. Richard Willstätter, Berlin-Dahlem. 25. V. 13.

29b. 273 881. Verfahren zum Ueberführen von Flachs- und Jute-Abfällen in weiche, gekräuselte, wollige Fasern. Arno Seidel, Grembergen b. Termonde und Johann Geisberger, Termonde, Belg. 20. XII. 12.

38h. 273 722. Verfahren zur Behandlung von Kork durch Hitze; Zus. z. Patent 267 733. Grünzweig & Hartmann, G. m. b. H., Ludwigshafen a. Rhein. 1. V. 08.

39b. 273 708. Verfahren zur Darstellung eines als Kautschukersatzmittel brauchbaren Produkts; Zus. z. Pat. 250 920. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln. 26. V. 12.

39b. 273 774. Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften des synthetischen Kautschuks. Dr. Julius Ephraim, Berlin. 1. IV. 13.

22g. 274 036. Verfahren zur Herstellung von Imprägnierungs-, Farbenbinde-, Anstrich- und Anstrichzusatzmitteln, insbesondere gegen Rostbildung. Dr. Rudolf Eberhard, München. 28. XI. 11.

22h. 273 935. Verfahren zur Behandlung von Oelen und verflüssigten Fetten, insbesondere von vegetabilischen Oelen und animalischen Fetten durch naszierendes Ozon. Société Anonyme Electricité et Ozone, Brüssel. 16. IV. 13.

29b. 273 936. Verfahren zum Verspinnen von Nitrozellulosequellungen zum Zwecke der Herstellung von Fäden, künstlichem Roßhaar, künstlichem Stroh, Filmbändern u. dgl. Dr. Ernest Berl und Dr. Max Isler, Tubize-Brüssel. 17. VI. 13.

81e. 274 070. Anlage zum Verteilen von Flüssigkeiten, ins-

besondere feuergefährlichen Flüssigkeiten mittels einer größeren Anzahl von Abzapfhähnen. Jean François Rolland und Pierre André Paul Mauclere, Paris. 7. VII. 12.

82a. 273 958. Verfahren zum Trocknen von Stangen aus plastischen Kunsthornmassen. Chemische Fabrik Heidenau, G. m. b. H., Heidenau bei Dresden. 3. IX. 11.

22h. 274 416. Verfahren zur Herstellung von Lackmischungen. Standard Varnish Works, Port Richmond, Newyork. 7. IX. 13. (V. St. Amerika 4. XI. 12.)

22i. 274 084. Verfahren zur Herstellung eines wasserunlöslichen Kleb- und Imprägnierstoffes durch Eindampfen von mit Kalk versetzter Sulfitablauge unter Zusatz von Mineralöl. Emil Pollacsek, Spezia, San Bartolomeo. 11. IX. 13. (Oesterreich 16. IX. 12.)

29b. 274 260. Verfahren zur Darstellung von Gebilden aus Azidylzellulosen. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 18. VII. 12.

38h. 274 303. Verfahren zum Imprägnieren von Holz. Max Wassermann, Köln-Kalk. 27. VI. 13.

39b. 274 179. Verfahren zur Herstellung fester, plastischer Massen. Karl Hagendorf, Baufelde b. Fredersdorf a. d. Ostbahn, und Dr. Adolf Breslauer, Berlin-Halensee. 29. VII. 13.

Gebrauchsmuster.

39a. 592 803. Vorrichtung zum Vulkanisieren von Schuhsohlen. Friedr. Aug. Antoni, Köln. 5. VIII. 12.

39a. 593 671. Elektrisch geheizter Vulkanisierapparat. Harvey Frost & Co. Ltd., London. 1. VIII. 12.

39b. 597 650. Aus reinen Lederabfällen hergestelltes Kunstleder. Fa. C. A. Feldmann, Elberfeld-Sonnborn. 2. III. 14.

Patent-Versagungen.

29b. E. 17 104. Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit künstlicher Fäden in trockenem und feuchtem Zustande. 10. III. 13.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pilnikau i. B.), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Spandau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Frankfurt a. M.), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. **Richard Escales** (München).

15. Mai 1914	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.-, Ausl. M. 22.-, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redakt. an Dr. Escales, MünchenO. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bez. sow. für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heyse-Str. 26.	4. Jahrgang Nr. 10

Das Färben von Natur- und Kunst Kautschuk.

Von Dr. Rudolf Ditmar, (staatlich autorisiertes Kautschuklaboratorium. Graz.)

Das Färben von Weich- und Hartkautschuk mit anorganischen und organischen Farben ist nahezu so alt wie die Kautschukindustrie selbst. Trotzdem hat man bisher sein ganzes Augenmerk auf das Färben von Kautschukartikeln mit anorganischen Farben gerichtet und zog die organischen nur wenig in Betracht. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich darin, daß sehr viele organische Farben vulkanisationunbeständig sind, und man sich nicht die Mühe gab, durch Versuche jene organischen Farben herauszufinden, welche die Vulkanisation vertragen.

Bevor auf das eigentliche Thema eingegangen wird, soll aus einer alten Patentschrift gezeigt werden, daß das Färben mit anorganischen und organischen Farben nichts Neues vorstellt. So heißt es schon in der englischen Patentbeschreibung Nr. 11147 von Alexander Parkes aus dem Jahre 1846:

„Nun komme ich zu einem neuen Teil meiner Erfindung, dem Färben von Kautschuk und Guttapercha und die nachherige Behandlung der gefärbten Substanzen mit dem die „Veränderung" bewirkenden Reagens. Um Kautschuk, Guttapercha oder ein Gemisch beider Substanzen schwarz zu färben, koche ich zunächst die Masse 1/4 bis 1/3 Stunde lang. Bei der folgenden Zubereitung nehme ich auf eine Gallone Wasser 1 Pfund Kupfersulfat, 1 Pfund flüssiges Ammoniak oder Ammonchlorid; oder auf eine Gallone Wasser 1 Pfund Kaliumsulfat oder Kaliumbisulfat und ein halbes Pfund Kupfersulfat und lasse die Mischung kochen. Um Kautschuk, Guttapercha oder deren Gemisch grün zu färben, nehme ich 1 Pfund Ammonchlorid, 1/2 Pfund Kupfersulfat und 2 Pfund Aetzkalk auf 1 Gallone Wasser und lasse wie im ersten Falle 1/4 bis 1/3 Stunde kochen. Eine purpurrote Färbung erziele ich bei Verwendung von 1 Pfund Kaliumsulfat oder Kaliumbisulfat, 1/4 Pfund Kupfersulfat und 1/4 Pfund Indigosulfat; die Kautschukmasse resp. die Guttaperchamasse oder ein Gemisch der beiden muß in dieser Lösung 1/4 bis 1/3 Stunde lang kochen. Die Tiefe des Kolorits kann durch entsprechende Abänderungen der einzelnen Zusätze verstärkt oder abgeschwächt werden. Ich verwende auch noch folgende Farbstoffe, beschränke mich eber nicht auf dieselben und erhebe auch keinerlei Patentanspruch darauf. Für blaue Färbung verwende ich Ultramarin oder das unter dem Handelsnamen bekannte „Viktoriablau"; für rote Färbung Zinnober, Karmin oder Krapplack; für grüne Färbung Braunschweiger Grün oder Kupferacetat; für gelbe Färbung Chromgelb oder Uranoxyd; für weiße Färbung die unter dem Namen „Satin-Weiß" bekannte Farbe, welche ich auch als Grundfarbe vor dem Einmischen der oben erwähnten Farbstoffe verwende. Ich bemerke gleich, daß der Färbeprozeß zuerst durchgeführt wird, dann erst kann die „Veränderung" des Kautschuks vor sich gehen." Und in derselben Patentschrift lautet der Patentanspruch Nr. 8 folgendermaßen: „Das Verfahren zum Färben von Kautschuk und Guttapercha allein oder in Verbindung mit anderen Substanzen."

Wenn wir das Ausfärben von Gummiartikeln betrachten, so lassen sich folgende Arten unterscheiden:

I. Oberflächenfärbungen auf fertig ausvulkanisierten Artikeln (Lackfarben, Emailfarben): a) mit anorganischen Farbstoffen, b) mit organischen Farbstoffen;

II. Das Ausfärben in der Masse vor der Kaltvulkanisation und vor der Heißvulkanisation: a) mit anorganischen Farbstoffen, b) mit organischen Beizenfarbstoffen, c) mit organischen Farben ohne Beizen.

Wenden wir uns nun gemäß dieses Einteilungsprinzipes dem I. Punkt, nämlich der Oberflächenfärbung fertig vulkanisierter Artikel zu. Man muß einen wesentlichen Unterschied machen zwischen dem Lackieren einer Weichgummiware und einer Hartgummiware. Hartgummi stellt einen mehr oder weniger festen Körper vor, dementsprechend braucht der Lacküberzug nicht besonders elastisch zu sein. Ganz anders ist dies bei Weichgummiwaren; hier muß der Lack allen Veränderungen gewachsen sein, welche durch die große Elastizität hervorgerufen werden. Wir können gleich vorweg nehmen, daß es bisher noch keinen einzigen Lack gibt, der diesen Anforderungen vollkommen gerecht wird. Es ist ja zur Genüge bekannt, daß die lackierten Gummibälle und Kinderspielsachen sehr bald abblättern. Solche Ballons, Birnspritzen etc. werden mit einer Emaille überzogen, die man auf folgende Weise herstellt[1]):

Für Rot werden 750 Gewichtsteile Paragummi gemischt mit 300 Gewichtsteilen feinst pulverisiertem Zinnober und 600 Gewichtsteilen Carmin-Goldschwefel oder 11000 Massai, 6000 Gummirot und 1000 Zinnober.

Für Gelbrot ist die Zusammensetzung folgende: Paragummi 750 Gewichtsteile, gelber Goldschwefel 800, gelber Ocker 200, Zinnober 100 Gewichtsteile.

Für Grün: Para 750, Chromgrün 550.

Für Schwarz: Para 1000, Russ 300.

[1]) Esch, „Der Gummitechniker", früher Handbuch der Gummifabrikation, Verlag Dr. W. Esch, Hamburg, 1912, II. Band, Spezieller Teil S. 70.

Für Weiß: Para 1000, Zinksulfid 800 oder 1000 Ceylon Crêpe und 4000 Zinkweiß.

Diese Mischungen werden in Benzin vom spezifischen Gewicht 0,64 gelöst und suspendiert (auf 1 kg trockene Emaille kommen 20 kg Benzin) und dann ohne Blasenbildung in Behälter abgezogen. Für die Emaillierung eignet sich folgendes Verfahren:

„Der zu emaillierende Artikel wird 3 Stunden in einer 8prozentigen Natrium-Hydroxyd-Lösung gekocht, wodurch Ausschwefeln verhindert wird. Dann wird der Artikel eine Stunde in Wasser ausgekocht, schließlich mit kaltem Wasser nachgespült. Nun wird die Ware auf eine Trockenhorde gebracht (20° C.) und 10—12 Stunden liegengelassen. Ist die Ware vollständig trocken, dann wird sie 6 bis 8 mal in die Emaille getaucht. Nachdem die emaillierte Ware 12 Stunden luftgetrocknet ist, kommt sie in einen aus Backsteinen hergestellten ofenartigen Raum. In diesem Raume sind zwei Rippenrohre in der Größe des Ofens angebracht Auf Schienen läuft ein Wagen in diesen ein, der ein Gestell trägt, an welchem die emaillierte Ware angehängt ist. Nun wird auf eines der Rippenrohre das Gefäß mit der Vulkanisierflüssigkeit aufgesetzt und der Raum mit einer zweiflügeligen Holz- oder Blechtür verschlossen. Letztere muß von innen rundherum mit 10 mm dickem Filzrahmen zur Abdichtung benagelt sein. Ein Thermometer ragt ungefähr 60 cm in den Raum hinein. Nun läßt man den Dampf, welcher in die Rippenrohre führt, langsam an, so daß die Wärme nicht über 40° C. steigt. Als Vulkanisierflüssigkeit verwendet man je nach Größe des Vulkanisierraumes ein entsprechendes Quantum Schwefelchlorür und Tetrachlorkohlenstoff im Verhältnis von $^1/_3$ zu $^2/_3$ und läßt dieselbe unter dem angegebenen Hitzegrad verdampfen. Die Zeitdauer der Vulkanisation beträgt 50 Minuten. Nach der Vulkanisation streicht man zum Schlusse die Ware mit einer dünnen Schellacklösung."

Das Lackieren schwarzgummierter Stoffe erfolgt mit organischen Farbstoffen. Der warm zu vulkanisierende, fertig gummierte Stoff wird zur Lackiermaschine gebracht und in folgender Weise **vorlackiert**: Man nimmt 30 kg Regen- oder destilliertes Wasser, kocht es gut auf, fügt hinzu 1 l Salmiakgeist und setzt sofort Blauholzextrakt in kleineren Stücken hinzu; man kocht unter beständigem Rühren ungefähr 20—25 Minuten; ist die Lösung erkaltet, so wird sie durch ein feines Sieb gelassen und ist nun fertig zum Gebrauch. — Die zu lackierende Ware muß noch warm auf die Spreadingmaschine gebracht werden und erhält ein bis zwei Striche mit der angegebenen Lösung; dann wird der Stoff 24 Stunden gelüftet, auf die Trommel gewickelt und vulkanisiert. Nach der Vulkanisation kann der gummierte Stoff noch nachlackiert werden; dies geschieht nach folgender Vorschrift: 30 kg Regen- oder destilliertes Wasser, $1^1/_2$ l Salmiakgeist oder auch 1 kg Borax; das Wasser wird zum Kochen gebracht, der Salmiakgeist oder Borax wird alsdann beigegeben und dann werden $6^1/_2$ kg blättriger orange Schellack unter fortwährendem Kochen und Rühren in kleinen Mengen zugesetzt. Die ganze Prozedur soll 20—25 Minuten dauern, alsdann wird die Lösung an einen kühlen Ort gestellt und bis zum nächsten Morgen stehen gelassen; in dieser Zeit hat sich eine Haut auf der Oberfläche gebildet, die abgenommen wird. Dann wird die Lösung 1—2 mal durch ein feines Sieb gelassen; inzwischen werden 0,15 g tiefschwarzer Ruß mit etwas denaturiertem Spiritus angerührt und in das Sieb getan und mit dem Lack durchgegossen, alsdann wird die Mischung nochmals durch das Sieb gelassen, gut durchgerührt und der Lack ist zum Gebrauch fertig. Der Lack muß vor allem vor dem Gebrauche stets gut durchgerührt werden. Wird er im Laufe der Zeit zu dick, dann verdünnt man ihn mit neuem Salmiakgeist. Die kalt vulkanisierten Stoffe werden gut gelüftet, etwas vorgewärmt und mit dem angerührten Lack in 5—6 Strichen lackiert, wenn man Hochglanz wünscht.

Eine schwarze Emailmasse mit organischem Farbstoff besteht aus 10000 Teilen Para und 1000 Nigrosin.

Das englische Patent Nr. 2761 vom 20. Okt. 1870 von Alfred Ford, Elgin Crescent, betreffend ein „Verbessertes Verfahren zum Färben von Kautschuk und ähnlichen wasserdichten Materialien", bezieht sich auf das Färben von Kautschukwaren mit Lack.

Ford konnte konstatieren, daß Anilinfarben ganz leicht auf Kautschuk, Guttapercha, oxydiertem Oel oder Harz, haften, wenn man das Lackieren bei einer Temperatur von 150° vornimmt. Bei Kautschuk- und Guttapercha-Artikeln empfiehlt Ford diese vor dem Färben einige Stunden in kaltem Wasser zu wässern, dadurch absorbieren sie eine gewisse Menge Feuchtigkeit und nehmen dann den Anilinfarbstoff um so leichter auf. In manchen Fällen streicht Ford die Oberfläche der Kautschuk- und Guttaperchawaren mit einem Kautschuklösungsmittel, wodurch die Oberfläche erweicht und das Eindringen der Farbe erleichtert wird. Zur Herstellung des Lackes wird in diesem Patente auch Methylgeist verwendet. Ford beklagt sich, daß die verschiedenen Schattierungen von Gelb, Orange und Grün unanwendbar seien, während sich die roten, violetten und purpurroten Anilinfarben gut bewähren.

Eine andere Art von Lackierung mit Hilfe von Anilinfarben erzielt der **Schweizer Chemiker Eduard Heberlein in seinem englischen Patente Nr. 13198 aus dem Jahre 1896**: „Verbessertes Verfahren und Apparatur für das Färben mit seidenartigem Glanz von Pflanzenfasern, Textilstoffen, Wolle, Kautschuk, Leder, Holz, Metall und anderen Substanzen".

Der Erfinder verleiht den Kautschukartikeln dadurch einen seidenartigen Glanz, daß er dieselben mit einem kalten Bade behandelt, welches aus der alkoholischen Lösung einer basischen Anilinfarbe, einer Phthaleinfarbe oder eines Azofarbstoffes in Verbindung mit einer Beize aus Kollodium besteht. Bei diesem Prozesse dringt das Kollodium in das Innere des Kautschuks ein, wirkt als Beize und bewirkt ein rasches und sicheres Eindringen des Farbstoffes. Die Färbeflüssigkeit besteht aus einer Kollodiumlösung (5 Teile Dinitrozellulose, 80 Teile Alkohol und 20 Teile Aether), zu welcher eine konzentrierte alkoholische Lösung des Anilinfarbstoffes kommt. Von Anilinfarben finden Verwendung: Auramin, Brillantgrün, Malachitgrün, Viktoriablau, Methylenblau, Anilinblau, Methylviolett, Kristallviolett etc. Von Phthaleinfarben beispielsweise Rhodamin, Eosin etc., von Azofarbstoffen Chrysoidin, Bismarckbraun etc.

Eine andere Oberflächenfärbung von Kautschukartikeln ist **in dem englischen Patente Nr. 17566 vom 14. Okt. 1891 von Charles Dreyfus**: „Verbesserungen bei der Herstellung gefärbter Gummiwaren und gummierter Stoffe; Präparierung des bei dieser Fabrikation benötigten Materiales" ausgedrückt.

Dreyfus färbt das Kautschuklösungsmittel selbst und erzielt dadurch eine viel größere Mannigfaltigkeit der Farbtöne und ein besseres Aussehen der gefärbten Kautschukartikel. Er versetzt die wässerige Lösung einer Harzseife mit Metallsalzen oder den Salzen der alkalischen Erden und mit einer basischen Teerfarbe und mischt diese Beize mit dem zu verwendenden Kautschuklösungsmittel, welches dadurch gefärbt wird und zur Herstellung farbiger Kautschukwaren (gummierte Stoffe, Gummischläuche, Bälle etc.) verwendet wird. **Dreyfus** löst zuerst in Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln oder in einem Gemisch solcher eine entsprechende Menge der vorerwähnten gefärbten Beizen und verwendet die Lösung in filtriertem oder unfiltriertem Zustande. In das gefärbte Lösungsmittel kommt der in gewöhnlicher Weise präparierte Kautschuk, respektive ein Gemisch von Kautschuk und einem Kautschukersatzstoff. Der Kautschuk vereinigt sich mit dem Lösungsmittel zu einer gefärbten Gummimasse, welche genau so verwendet wird wie eine ungefärbte. Die Fabrikation der Ware und der nachfolgende Vulkanisationsprozeß werden in der üblichen Weise durchgeführt. Bei der Herstellung von gummierten Stoffen verwendet **Dreyfus** die gefärbte Gummimasse entweder für alle Gummischichten oder bloß für die oberste.

Eine ganz andere Art von Lack stellt der **Galoschenlack** vor. Es ist dies ein sogenannter **Faktislack**, d. h. dieser Lack wird bei der Vulkanisation des Gummischuhes mitvulkanisiert, wodurch Faktis entsteht, der als dünne Schichte über der Gummischichte aufgelagert ist. Nachdem Faktis sehr elastisch ist, so gibt dieser Lack den Elastizitätsansprüchen nach, welche man an die Galoschen stellt. Immerhin bleibt Faktis in seiner Elastizität hinter der Elastizität des Kautschuks zurück. Wenn man also den Gummischuh zu sehr ausdehnt, dann geht auch dieser Faktislack nur bis zu einer bestimmten Grenze mit, um dann rissig zu werden. Immerhin liegt die Grenze ziemlich weit. Der Galoschenlack selbst ist nicht schwarz gefärbt, erscheint aber dennoch schwarz, weil die schwarze Farbe des Galoschens durch den Faktislack durchscheint. Die Zusammensetzung ist folgende:

Geblasenes Leinöl	44,6 %
Schwefel	1,4 „
Terpentingeist . .	32,5 „
Benzin	21,5 „

Das Leinöl wird kalt mit dem feinst verteilten Schwefel

und dem Terpentingeist verrührt, dann kommt das Benzin hinzu. Nachdem eine vollkommen homogene Masse entstanden ist, wird der Faktislack mit breitem weichen Pinsel auf die Galoschen aufgestrichen und so lange gestrichen, bis die sich bildenden Schaumbläschen vergehen. Die Vulkanisation dauert im Trockenkessel 8 Stunden bei 128°C., also genau so lange wie die Galoschenvulkanisation selbst. Obwohl der Galoschenlack also nicht zu den gefärbten Lacken zu rechnen ist, so mußte er doch an dieser Stelle behandelt werden, weil ihn viele für einen schwarzen Lack ansehen.

Das Lackieren von Hartgummi ist einfach, da an den Lack keine besonderen Elastizitätsansprüche gestellt werden; es eignen sich daher viele Lacke zum Lackieren von Hartgummiartikeln. Gute Hartgummiware hat schon durch die Hochglanzpolitur genügend spiegelndes Aussehen, so daß man sich einen Lack ersparen kann. Nur minderwertiger Hartgummi, auf welchem keine Hochglanzpolitur heraus zu bekommen ist, wird lackiert. Die Farbe des Lackes ist dann meistens schwarz oder es wird überhaupt kein Farbstoff zugesetzt, weil der Hartgummi von Natur aus schwarze Färbung zeigt und diese Farbe durch den farblosen Firnis oder Lacküberzug durchscheint.

Als Oberflächenfärbemittel für Kautschuk und Guttaperchaartikel eignen sich die Resinatfarben. Diese sind Lackfarben aus basischen Teerfarben mit wässerigen alkalischen Harzlösungen und Metallsalzlösungen. Der Teerfarbstoff (Fuchsin, Methylviolett, Brillantgrün etc.) wird in der Harzseife aufgelöst, die man durch Verseifen von Harz, z. B. Kolophonium, in kochender Aezkalilösung herstellt. Aus dieser Lösung wird der Harzfarblack durch die Metallsalzlösung, z. B. Alaun, Zinksulfatlösung, ausgefällt, gewaschen und getrocknet. Die Resinatfarben sind in Wasser, in schwachen Säuren und Alkalien unlöslich, dagegen löslich in Alkhol, Benzol und ätherischen Oelen, weshalb sie sich zum Färben von Harz und Firnislacken eignen.

Damit kommen wir zum Ausfärben von Kautschukartikeln in der Masse. Diese Art von Ausfärbung ist selbstverständlich die haltbarste, weil der Artikel immer gefärbt bleibt, auch wenn er noch so sehr abgescheuert wird. Zu diesem Zwecke werden die Farbstoffe auf der Mischwalze in die Gummimischung hineingemischt. Die Bedingungen, welchen die Farbstoffe standhalten müssen, sind sehr schwere. Vor allem müssen sie sich in äußerst fein verteilte amorphe oder kolloide Form bringen lassen, so daß sie mit der Kautschukmischung eine leichte vollkommen homogene Mischung bilden. Die wichtigste Anforderung, die man an die Farbstoffe stellen muß, ist die, daß sie die Vulkanisation aushalten. Für die Kaltvulkanisation ist dies leichter möglich als für die Heißvulkanisation. Wenn ein Farbstoff auch die Weichgummivulkanisation aushält, so versagt er häufig für Hartgummi, bei dem die Bedingungen noch viel schwerere sind. Der Farbstoff muß weiter gegen Feuchtigkeit, gegen Licht, gegen Luft, Kälte und andere Einflüsse beständig sein. Er darf keine oxydierend wirkenden oder andere schädigenden Gase enthalten. Nachdem sich in allen Kautschukartikeln im Laufe der Zeit durch den Einfluß von Feuchtigkeit und Luft unter Wärme zum mindesten an der Oberfläche Spuren von Schwefelsäure bilden, so muß der Farbstoff auch beständig gegen diese Säure sein. Auch soll der Farbstoff die Vulkanisation eher befördern als verhindern. Diesen Anforderungen entsprechen nur sehr wenige Farbstoffe.

(Schluß folgt.)

Die Herstellung künstlicher Blumen und Blätter nach in Deutschland patentierten Verfahren.

Von Dr. Max Schall in Berlin-Grunewald.

Wie der forschende Geist des Menschen immer von neuem in die Geheimnisse der Natur einzudringen und die Rätsel ihres Schaffens und Wirkens mit Erfolg zu lösen versucht, so ist es auch dem nimmer rastenden Schaffen des Menschen gelungen, die Schönheiten der organisierten Welt in einer Formvollendung und Naturwahrheit nachzubilden, die höchste Bewunderung herausfordert. Insbesondere ist es hier die Industrie der künstlichen Blumen und Blätter, die Zeugnis ablegt von den bedeutenden Fortschritten, die der zunehmende Schönheitssinn in allen Kreisen des Volkes gemacht hat. Es dürfte daher nicht uninteressant sein, im folgenden in großen Zügen einen Ueberblick zu geben über die wesentlichen Neuerungen, die auf diesem Fabrikationsgebiet in den letzten Jahren zu verzeichnen sind.

Verwendete man früher vielfach Blech, Leder, Perlen, Muscheln, Fischschuppen usw. als Material für die Herstellung künstlicher Pflanzen, die alle nur bis zu einem gewissen Grade eine Naturähnlichkeit geben können, so sind es neuerdings fast ausschließlich Papier, Stoff und Wachs und dergl., die als Material für die Anfertigung künstlicher Blumen und Blätter und Federn und Haare, die als Material für die künstlichen Blumen- und Blattstiele dienen. Auf die zweckentsprechende Zubereitung und Behandlung dieser Stoffe beziehen sich denn auch sämtliche nachstehend beschriebenen patentierten Verfahren.

Zur Herstellung künstlicher Blumen wird vielfach das sog. Seidenpapier benutzt. Um nun daraus gefertigten Blumenblättern, z. B. Rosenblättern, das weiche und elastische Aussehen frischer Blätter zu geben, wird nach D. R.-P. 38801 das Papier geknittert, gedrückt und ausgestrichen. Zwecks Erzielung des tieferen Farbtones der inneren Rosenblätter werden diese durch Tuffen von zweierlei Papier, dunkles unter helles gelegt, wiedergegeben.

Um derartigen Papierblumen eine größere Haltbarkeit zu verleihen, wird im D. R.-P. 44441 folgender Vorschlag gemacht: Man schmilzt möglichst reines Bienenwachs in einem Tiegel mit tiefem Boden und erhitzt es bis zum Sieden. In dieses siedende Wachs wird die fertige Papierblume einen Augenblick eingetaucht, nach der Herausnahme rasch und kräftig hin- und hergeschwenkt, um das überflüssige Wachs, so lange es noch flüssig ist, abzuschleudern und dann schnell einem abkühlenden Luftzuge ausgesetzt, damit das noch anhängende Wachs nicht zu Tropfen zusammenrinnen und auch die Blätter nicht verkleben kann. An Stelle des Wachses kann man auch Paraffin oder Ozokerit oder einen ähnlichen festen Kohlenwasserstoff nehmen.

Chinesisches Reispapier, sog. Papyrifera, benutzt das D. R.-P. 52531 als Material für die Herstellung künstlicher Blumen. Dieses Papier bringt man 1½—2 Stunden in eine Lösung, die folgendermaßen bereitet wird: eine gepulverte Mischung von etwa 125 g Salpeter, 125 g Alaun und 125 g Kalikarbonat wird in etwa 3,75 l destilliertem oder Regenwasser unter kräftigem Umrühren aufgelöst. Dann kocht man das Ganze ½ Stunde oder länger und läßt es solange stehen, bis die Lösung etwa auf Blutwärme abgekühlt ist; hiernach wird sie durch Mousselin filtriert. Zu der klaren Lö-

sung fügt man bei dieser Temperatur 8 Teelöffel Methylalkohol und etwa 30 g reines Glyzerin; die Menge des Glyzerins kann je nach Bedarf variiert werden, es muß indessen soviel davon zugesetzt sein, daß die Lösung beim Reiben zwischen den Fingern sich etwas schlüpfrig anfühlt. In diese so bereitete Lösung wird, wie gesagt, das Reispapier 1½—2 Stunden getaucht und danach mit der Hand sanft ausgepreßt und etwa 2 Stunden in warmen Räumen zum Trocknen ausgebreitet. Die Färbung erfolgt mit Anilinfarben, die zweckmäßig mit einem kleinen Zusatz von Methylalkohol und Glyzerin versehen werden. Zu etwa 3.71 l Farbstoff sind ungefähr 375 g Alkohol und 375 g Glyzerin zuzusetzen. Nach abermaligem Trocknen erfolgt die Formgebung. Die Blatt- und Blumenteile werden dann mit ihren Kanten in geschmolzenes Wachs leicht eingetaucht und zwischen den Fingern gerollt.

In dem D. R.-P. 114399 wird zur Herstellung künstlicher Blüten und Blätter folgendes Verfahren vorgeschlagen: Weißes Lösch- oder Filtrierpapier oder noch besser chinesisches oder japanisches Pflanzenpapier wird mit Anilinfarben entsprechend in Bogen oder in ausgestanzten Blättern gefärbt und die Blätter dann in üblicher Weise auf einen Drahtstiel geklebt. Die ausgestanzten Blätter und dergl. werden durch Eintauchen in eine Kollodiumlösung mit einer Schicht von Nitrozellulose überzogen, getrocknet und sodann in eine fettige Flüssigkeit (Oel, Glyzerin und dergl.) solange gelegt, bis sie geschmeidig und mehr oder weniger transparent geworden sind. Man kann das Papier auch zuerst in die fettige Flüssigkeit taugen und darauf mit einer Kollodiumhaut überziehen.

Um plastische künstliche Blumen und Blätter von porzellanartigem Aussehen herzustellen, werden Stoffblumen und dergl. aus starkem Stoff (Leinwand oder Wollatlas) gemäß D. R.-P. 58433 folgendermaßen fixiert: Blätter und Blumen werden vorsichtig mit den Spitzen in halbstarken Tischlerleim getaucht und abgetrocknet; darauf taucht man die ganzen Blumen in Wasserglas und dreht sie möglichst schnell in zwei Fingern, damit sie genügend abtropfen und hängt sie an einen warmen Ort. Nach dem Trocknen taucht man sie in eine Mischung von halbstarkem Leim und Kreide, welche möglichst dünn gehalten sein muß, damit die Blumen nicht an Form und Schärfe verlieren; nach Trocknen auch dieses Ueberzuges taucht man die Blumen in schwachen Tischlerleim. Nach abermaligem Abtrocknen werden die Blumen und dergl. auf den zu verzierenden Gegenständen befestigt und mit entsprechendem Farbanstrich versehen.

Flache Blätter und Blumen können nach den Angaben des D. R.-P. 137022 in naturgetreuer Wiedergabe erhalten werden, indem man ein photographisches Negativ des Blattes oder dergl. fertigt und von diesem Negativ einen Druckstock herstellt oder mittels Photolithographie eine Reproduktion bewirkt. Bei der Wiedergabe der einzelnen Farben auf demselben Blatt oder der Blume wird das sog. Dreifarben-Photographieverfahren angewendet. Von diesen Druckstöcken, Steinen oder dergl. werden die Reproduktionen auf Blätter oder Bogen auf das Material gedruckt, aus dem das künstliche Blatt oder die Blume bestehen soll. Mittels geeigneter Schneidevorrichtungen wird dann jede der Wiedergaben ausgeschnitten. Sollen an Stelle der flachen Blumen ganze Blumen hergestellt werden, so müssen deren einzelne Blätter besonders photographiert und zu künstlichen Blumen aus den einzelnen Blättern zusammengesetzt werden.

D. R.-P. 164279 betrifft ein Verfahren zur Herstellung künstlicher Blumen, deren Blätter von Draht gebildete Rahmen mit innerhalb dieser vorgesehenen Häutchen aufweisen. Zu diesem Zwecke werden zunächst aus dünnem Draht Gebilde gebogen, deren Umrisse denen der herzustellenden Blätter oder Blüten der Blume entsprechen. Diese Gebilde werden in eine Lösung aus Leim, Gelatine, Wasserglas oder dergl. getaucht, so daß beim Herausheben aus der Lösung innerhalb der Rahmen eine Haut entsteht, die nach dem Erstarren den Stoff des Blattes bildet. Je nach der Färbung der Lösung läßt sich die der betreffenden Blume eigene Abschattierung der Farbentöne erreichen. Endlich hat man es in der Hand, je nach Wahl und Eindickung der Lösung den Blättern und Blüten ein glänzendes, irisierendes oder mattes Aussehen zu verleihen.

Vogelfedern sollen gemäß D. R.-P. 201722 zur Herstellung künstlicher Blumen und Blattzweige benutzt werden. Bei den bisher bekannten derartigen Verfahren hat sich der Uebelstand gezeigt, daß infolge der Steifigkeit des Kieles die Federn nicht in die gewünschte Form zueinander gebracht werden und darin erhalten werden können. Es konnten deshalb nur Blumen mit gerade abstehenden Blättern hergestellt werden. Um nun künstliche Blumen jeder Art, also auch Rosen und dergl., ja auch am Zweige sitzende Blätter aus Federn fertigen zu können, muß man folgendermaßen verfahren: die Federn werden zunächst, wie üblich, waschecht gefärbt, in der gewünschten Form ausgestanzt und danach am Kiel derart geknickt, daß sie die gewünschte Stellung erhalten und schließlich wird diese geknickte Stelle mittels einer kleinen Brennscheere behandelt, damit sie ihre Form dauernd behält. Die so vorbereiteten Blätter werden dann an einem Zweig befestigt oder zu Blüten vereinigt.

Um Wachsblumen herzustellen, die ohne Zwischenschaltung des üblichen Papiergerippes aus Wachs geformt werden, bildet man nach den Angaben des D. R.-P. 245528 durch Eintauchen einer angefeuchteten Form in ein Wachsbad eine dünne Wachsschicht, die nach kurzem Abkühlen im Wasser abgezogen und durch Verarbeiten mit der Hand und unter Verwendung eines Blumendrahtes als Stengel zu einem Blumenblatt geformt wird. Durch mehrfaches Aneinanderreihen derartig dünner Wachsblättchen erhält man schließlich eine Blume von natürlichem Aussehen.

Zwischen der Kalkschale und dem Eiweiß sämtlicher Vogeleier befindet sich bekanntlich eine sehr dünne und zarte, beim Anfassen sich sehr weich anfühlende Doppelhaut, deren äußere Schicht Chorion und deren innere Amnion genannt wird. D. R.-P. 254759 will nun diese Haut zur Herstellung künstlicher Blumen, Blätter und Früchte verwenden. Um diese Haut aus dem Ei zu gewinnen, kann man sie auf mechanischem Wege mit dem Wasser von der Schale trennen oder nach Entfernung des Eiweiß und Eigelb aus der Schale mittels einer Luftpumpe heraussaugen. Am zweckmäßigsten unterwirft man aber das entleerte Ei einer chemischen Behandlung, indem man Salzsäure in sehr schwacher Lösung auf die Schale, die aus kohlensaurem Kalk besteht, einwirken läßt; diese löst sich hierbei auf und die nicht angegriffene Haut schwimmt auf der Oberfläche des Bades. Die in der einen oder anderen Weise gewonnene Haut wird dann durch kochendes Wasser gezogen und darauf in eine Alkohollösung getaucht, um sie geschmeidig zu machen. Nach nochmaliger Spülung in Wasser werden die Blütenblätter oder dergl. aus der Haut herausgeschnitten und darauf die zweckmäßig in Glyzerin angerührten Farben mit einem Pinsel aufgetragen und mit einer geeigneten Flüssigkeit fixiert. Aderungen und Falten können mit einem warmen Eisen eingepreßt werden.

Kelche der Moosrosen und andere moosartige Pflanzenteile stellte man vielfach in der Weise her, daß man die betreffenden Körper mit Klebstoff bestrich und dann mit Wollstaub oder auch mit Tuch- oder Seidenstaub

bestäubte. Auch kleingeschnittenes, präpariertes, natürliches Moos hat man zu diesem Zweck bereits benutzt. In der Patentschrift 108475 wird nun vorgeschlagen, zum Bestäuben als Fasermaterial Hanffaser (Werg, Hede) zu verwenden, die zuvor mit Hilfe erhitzter Riffelwalzen, also einer Art Plissémaschine, gekräuselt ist. Ganz besondere vollkommene Wirkungen sollen durch Vereinigung des alten und des neuen Verfahrens erzielt werden, indem die betreffenden Körper zunächst mit grob zerkleinerten, gekräuselten Hanffasern bestreut, diese alsdann mit leicht flüssigem Klebstoff befeuchtet und nun mit feinem Woll-, Tuch- oder Seidenstaub bestäubt werden. Dabei geben die gröberen Hanffasern die kräftigeren Fäden oder Zweige des Mooses her, während der feine Wollstaub die feinen Verästelungen und Ausläufer darstellt.

An Stelle der früher viel angewendeten Gummirohre sollen gemäß D. R.-P. 49561 zur Erzeugung künstlicher Pflanzenstiele zusammengerollte Baumwollstreifen benutzt werden, deren Ränder haltbar zusammengeklebt werden müssen. Diese sog. Piele zieht man zu dem Zweck durch ein Bad aus Leinölfirnis, dem etwas Sikkativ zugesetzt ist. Um ein Aufplatzen dieser Pielen zu verhüten, werden diese nach dem Firnissen, bevor sie ganz trocken sind, mit einem Garn oder Zwirn schraubenförmig umwickelt, mit einer Mischung von Farbe, Harzlack und Firnis überzogen und mit weißen oder farbigen tierischen Haaren oder Wollfasern bestreut.

Nach D. R.-P. 138242 werden Stengel für künstliche Blumen und Blätter aus geflochtenen, gewebten oder geklebten Schläuchen aus dünnen, vorzugsweise Leinwand- oder Seidenfäden hergestellt, indem sie mit einer klebrigen Appreturflüssigkeit getränkt und dann durch erhitzte Patronen mit entsprechend profiliertem Durchgangskanal gezogen werden.

In der Patentschrift 190687 ist weiter noch vorgeschlagen, den aus klebstoffartigen, erhärtbaren Massen hergestellten Röhrchen dadurch eine besondere Festigkeit zu geben, daß man in die Masse des Röhrchens Längsfäden einbettet.

D. R.-P. 169413 beschreibt ein Verfahren, um Schläuche aus gelatinöser Masse herzustellen. Zu dem Zweck werden ein oder mehrere Drähte mit Oel überzogen und in eine dickflüssige Masse getaucht; danach werden die so überzogenen Drähte zum zweiten Mal umgekehrt in die Masse eingetaucht. Die neue Schicht bindet gut mit der durch das erste Tauchen entstandenen und verschmilzt gleichsam mit dieser zu einem Körper. Man erhält hierdurch einen vollständig zylindrischen Schlauch von überall gleicher Dicke.

Gegenstand des D. R.-P. 195127 ist eine Piele für künstliche Blumen und Blätter, die aus Wirkware besteht. Durch Verwendung von Wirkware ist es möglich, den zur Herstellung der Piele dienenden Stoffstreifen durch bloßes Hindurchführen durch einen entsprechend gestalteten Trichter in die Röhrenform überzuführen, ohne daß besondere Klebmittel zum Aneinanderschließen der Längsränder des Streifens erforderlich wären, da die Eigenschaft der Wirkware bekanntlich darin besteht, daß sie bei Beanspruchung der Ware auf Zug das Bestreben hat, sich zusammenzudrehen. Wird nämlich der aus Wirkware bestehende Streifen durch die trichterartige Vorrichtung hindurchgezogen, so verwandelt sich der Streifen von selbst in ein Röhrchen, welches stets das Bestreben hat, sich zu schließen, wobei die Trennungsfuge des Röhrchens fast unsichtbar wird; bei entsprechender Färbung erhält der Stengel ein völlig natürliches Aussehen. Als Wirkware können die verschiedenartigsten Gewirke verwendet werden, d. h sowohl Waren, bei denen nur ein Faden mit sich selbst verschlungen ist (Kulierware) oder Waren, bei denen mehrere parallel zueinander liegende Fäden untereinander verschlungen sind (Kettenware).

Gekörnte Blumenstiele aus gummiartiger Masse sollen nach D. R.-P. 200003 hergestellt werden. Bisher erhält man die Körnung durch Auflegen vegetabilischer Körner, Korkbrocken und dergl. Da man hierbei aber die wertvollen Abfälle durch Einschmelzen nicht wieder verwerten kann, weil die Korkstücke mit in das Schmelzgut gelangen, soll nach dem vorliegenden Verfahren die Körnung aus der gleichen Masse wie die Stiele hergestellt werden. Beispielsweise schneidet man erstarrte Ciroleummasse in unregelmäßige Stücke ähnlich den Korkbrocken und wirft diese auf die nassen Stiele, worauf sie noch in üblicher Weise überstrichen werden können.

In der Patentschrift 183562 ist ein Verfahren zur Herstellung künstlicher Blumen- und Blattstiele beschrieben, die aus einem Papierröhrchen bestehen, das durch Zusammenkleben der Längsränder eines in Röhrenform gebrachten Papierstreifens gebildet ist, wobei das Papierröhrchen mit einem versteifenden oder das Aussehen eines Stengels verleihenden Ueberzug versehen sein kann. Gemäß D. R.-P. 205289 wird nun als Ueberzugsmaterial Gelatine verwendet, die gegen Klebrigwerden durch Bepudern mit Kartoffelmehl oder dergl. geschützt wird.

Man pflegt die künstlichen Pflanzenstengel häufig aus Draht herzustellen, der dann übersponnen wird. Die Umwicklung löst sich aber sehr leicht ab. Diesen Nachteil will D. R.-P. 206011 vermeiden. Zu dem Zweck wird der Draht zunächst in eine Alaunlösung gelegt, wodurch seine Oberfläche rauh und porös wird. Der so gerauhte Draht wird dann mit einem Ueberzug einer Masse von Firnis, Bernsteinlack und Terpine (doppelt gereinigtem Terpentinöl) versehen, wobei der Masse beliebige Farbstoffe zugesetzt sein können. Durch Aufstreuen von beliebig gefärbtem Baum- oder Schafwollstaub wird dem Ueberzug ein rauhes, behaartes Aussehen verliehen. Nach dem Trocknen und Erhärten der Masse findet ein Ablösen vom Draht nicht mehr statt, selbst wenn er der Nässe ausgesetzt wird. Man kann den Wollstaub der Ueberzugsmasse gleich beimischen und mit dieser gemeinsam auftragen.

Bei lebenden Blätterzweigen sitzen die Blätter bekanntlich auf derart elastischen Stielen am Hauptzweige, daß schon der leichteste Windhauch oder dergl. das bekannte anmutige Schwanken der Blätter hervorruft. Diese Eigenart läßt sich nun selbst mit den feinsten Drähten nicht nachahmen. D. R.-P. 220311 will dies nun dadurch erreichen, daß die Stiele der Blätter aus Tierhaar (Roßhaar, Borsten oder dergl.) hergestellt und in üblicher Weise mit grünem Papier umwickelt und mit dem Hauptzweig vereinigt werden. In der angegebenen Weise können natürlich auch künstliche Blumen an den Zweigen befestigt werden.

Um natürlich erscheinende Farbenschattierungen auf Tauwachsblumen zu erzeugen, wird nach D. R.-P. 153192 folgendermaßen verfahren: Kartoffelmehl wird gefärbt, getrocknet und dann aufs feinste gemahlen bezw. verrieben. Die aus Papier gefertigten Blumen werden nun, nachdem sie in Wachs getaucht sind, mit dem gefärbten Mehl bestreut, wobei der dem Mehl anhaftende Farbstoff sich in dem Wachs auflöst, allmählich verläuft und dabei eine ganz der Natur entsprechende Farbenschattierung auf der Blume zurückläßt. Die auf der Wachsschicht nicht festhaftenden Teile des Mehles werden durch Abschütteln wieder entfernt.

Eine Parfümierung künstlicher Blumen ist in dem D. R.-P. 241990 beschrieben. Danach wird gut gereinigtes Wachs, Erdwachs, Pflanzen- oder tierischer Talg bis zur Flüssigkeit erwärmt. Der flüssigen Masse wird das entsprechende Parfüm zugesetzt. Diese fertige

Masse läßt man einige Zeit lagern, damit sich der Geruch gut bindet. Zwecks Parfümierung werden die künstlichen Blumen dann in die heiße parfümierte Masse eingetaucht und tüchtig geschüttelt, so daß die Masse gleichmäßig auf den Blumen verteilt ist. Die zu parfümierenden Blumen werden vor dem Eintauchen angewärmt.

Gleichfalls ein Parfümieren künstlicher Blumen strebt das D. R.-P. 243319 an. Danach löst man in 1 kg Tetrachlorkohlenstoff oder einem anderen sich leicht verflüchtigenden Lösungsmittel der Gruppe der chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffe 1—3 oder mehr Gramm des Blütenöles und tut auch die gleiche Menge eines Fixateurs, z. B. Benzylbenzoat, hinzu. In diese Lösung taucht man kurz die Blütenköpfe oder den zu deren Herstellung notwendigen Stoff ein oder besprengt diese Gegenstände damit. Das Lösungsmittel verflüchtigt sich rasch und an den Blüten bezw. dem Stoff haftet in gleichmäßiger Verteilung, ohne das Aeußere desselben beeinträchtigt zu haben, der Blütenduft.

Azetylzellulosen.

Herstellung, Eigenschaften und Verwendung.

Von L. Clément und C. Rivière, Ingenieur-Chemiker, übersetzt nach der Veröffentlichung in Comptes rendus 1913 und mit Anmerkungen versehen von Dr. Walter Vieweg. (Schluß.)

Diese dynamometrischen Versuche sind sehr interessant, denn sie erlauben, folgende Schlußfolgerung zu ziehen:

Die große Zugfestigkeit eines Films aus Zelluloseester deutet auf ein hohes Molekulargewicht hin; im Gegensatz dazu ist ein zerbrechliches Produkt der Hinweis auf einen Abbau des Zelluloseesters, d. h. eines Esters, in welchem der Grad der Polymerisation der Zellulose besonders niedrig ist.

Die geringe Durchlässigkeit der Azetylzellulose für Wasser hat sich lange Zeit ihrer Färbbarkeit widersetzt. Die Schwierigkeiten hat man beseitigt, indem man zu dem Färbebade Flüssigkeiten hinzufügt, welche die Eigenschaften haben, die Zelluloseester zum Quellen zu bringen, z. B. das Azetin (Donnersmarck D. R. P. 228867), Azeton, Essigsäure, Methylalkohol (A.-G. für Anilinfabrikation D. R. P. 193135), ferner das Anilin (Knoll, D. R. P. 198008/1907). Man kann auch schon dem Azetyliergemenge einen Farbstoff zusetzen, welcher säurefest ist, wie Bismarckbraun, Anilingelb; beim Ausfällen erhält man ein Zelluloseazetat, welches bereits gefärbt ist (Borzykowski, franz. Pat. 44588, D. R. P. 337210).

Chemische Eigenschaften: Die Azetylzellulosen können einen verschiedenen Gehalt an Essigsäure haben:

	Essigsäure in %	Ausbeute
$(CH^3-CO-O)^{12}(OH)^8 . C^{24}H^{20}$ . .	62,5	176
$(CH^3-CO-O)^{11}(OH)^9 . C^{24}H^{20}$ . .	59,4	"
$(CH^3-CO-O)^{10}(OH)^{10} . C^{24}H^{20}$ . .	56,2	164
$(CH^3-CO-O)^9(OH)^{11} . C^{24}H^{20}$ . .	52,6	158
$(CH^3-CO-O)^8(OH)^{12} . C^{24}H^{20}$ . .	48,7	151
$(CH^3-CO-O)^4(OH)^{16} . C^{24}H^{20}$ . .	29,4	"
$(CH^3-CO-O)^2(OH)^{18} . C^{24}H^{20}$ . .	14,7	"

Die Azetylzellulose ist gegen verdünnte Säuren und gegen verdünnte Alkalien widerstandsfähig. Mit Säuren und Alkalien mittlerer Konzentration (40—60%) vollzieht sich in der Kälte eine langsame Verseifung und schließlich eine Lösung; in der Wärme verläuft die Abspaltung der Essigsäure viel schneller. So erhält man durch alkoholische Kalilauge die Zellobiose $C_{12}H_{22}O_{11}$. Die Azetozellulose ist über 200° C. zersetzlich.

Analyse der Azetylzellulosen.

Die Analyse der Azetylzellulose erfolgt nach Verseifung mit Schwefelsäure oder Alkalien.

1. Verseifung mit Schwefelsäure. Man nimmt ein Gramm Azetylzellulose, der man 10 ccm Schwefelsäure hinzufügt (2 Volumen Säure von 66° Bé. plus 1 Volumen Wasser), läßt 24 Stunden stehen. Nachdem die Masse vollständig gelöst ist, verdünnt man sie mit 100 ccm Wasser in einem Glas-Rundkolben; die Essigsäure wird dann durch Wasserdampf ausgetrieben, wobei man Sorge zu tragen hat, daß man pro Stunde $1/2$ Liter überdestilliert hat. Nach zwei Stunden titriert man die Flüssigkeit mit halb normaler Natronlauge.

2. Verseifung mit wäßrigen Alkalien. 1 Gramm Azetylzellulose wird zu 20 ccm Alkohol und 20 ccm halbnormaler Kalilauge gegeben, nach 24 Stunden neutralisiert man die Lösung mit Schwefelsäure, fügt 5 Gramm Weinsteinsäure hinzu und destilliert 4 Stunden lang mit Wasserdampf über.

Anwendungen der Azetylzellulosen.

Die Industrie der plastischen Stoffe verbraucht schon heute ziemlich große Quantitäten von Azetylzellulose, um viele Gegenstände herzustellen, welche man früher aus Zelluloid erzeugte. Kämme, Platten usw.

Zelluloseazetat wird mit verschiedenen anderen Stoffen gemischt.

Als typisches Gemisch haben wir angegeben (Kongreßbericht Washington 1912): 5 Teile Azetylzellulose, 15 Teile Triphenylphosphat zum Unverbrennlichmachen, 10 Teile Triazetin zum Plastischmachen.

Dieses Gemisch wird im Knetapparat in Gegenwart einer gewissen Menge eines intermediären flüchtigen Lösungsmittels (wie alkoholischen Tetrachloräthans) durchgearbeitet. Die so erhaltene zähe Masse wird zwischen Walzwerken getrocknet und die aufeinandergesetzten Kuchen werden in der Wärme zusammengepreßt, um einen Block zu bilden, der dann in mehr oder weniger dicke Blätter zerschnitten wird. Man sieht, daß die alte Maschinenapparatur der Zelluloidfabriken auch hier verwendet werden kann. Aus diesen Blättern kann man dann die Gegenstände herausschneiden.

Diese Materialien haben die bemerkenswerten Eigenschaften, in der Wärme weich zu werden, bei 80° C. sind sie so plastisch, um gebogen, gestanzt und gepreßt zu werden. Sie lassen sich schneiden, durchlöchern, drehen, fräsen, umbiegen, polieren und schweißen. Man kann Elfenbeinimitationen, Imitationen von Korallen, Bernstein, Horn, Marmor, Schildpatt usw. herstellen. Eine unbeschränkte Mannigfaltigkeit von Formen und von Anwendungen sind möglich, wie z. B. Kinderspielzeug, Verschalungen und alles, was früher mit Horn, Schildpatt u. a. gearbeitet wurde: z. B. Toilettengegenstände, Kämme, Nadeln, Schmuck, Anhänger, Armbänder, Stäbchen, Perlen, Puderdosen, Etuis, Knöpfe, Sonnen- und Regenschirmgriffe. — Platten: Einbände von Büchern, Albums und Ueberzüge. Rauchutensilien: Pfeifenmundstücke, Zigarrenspitzen-Etuis, Tabakdosen. Messerschmiedwaren: Griffe von Messern und Rasiermessern. Bürstenwaren: Bürstenplatten. Spielzeuge: Bälle, Puppenköpfe, Spielwürfel, Dominos, Schachfiguren, Billardkugeln. Zeichenuten-

silien: Winkelmaß, Lineal, Rechenschieber, Winkelmesser. Instrumente für Chirurgie. Verschiedene Gegenstände: Pianotasten, Schuhösen, Brieföffner, Ringe, Petschaften, Akkumulatorenkästen, Abdrücke und Medaillen, Schutzhülsen, Schutzblätter für Aushängeschilde mit Hilfe eines durchsichtigen Blattes, Blattbekleidungen für Holz, Scheiben und Fenster für Automobile.

Diese letzte Anwendung ist durch Herstellung von Scheiben aus Azetylzellulose verwirklicht worden. Die weichen Platten sind als Automobilfensterscheiben für die Daimlerwagen und als Fensterscheiben für das lenkbare Zeppelinluftschiff „Hansa" verwendet worden. Ebenfalls hat man für die Flugfahrzeuge Kabinen gebaut, welche mit Fenstern versehen waren, die aus durchsichtigen Platten von Azetylzellulose bestanden; man hat daran gedacht, die Tragflächen der Flügel der Flugfahrzeuge nur mit durchsichtigen Platten auszurüsten. Bemerkung 8. Tatsächlich erreicht der spezifische Reißwiderstände der Azetylzelluloseplatten 9 Kilogramm auf 1 Quadratmillimeter Durchschnitt bei einer Bruchverlängerung von 40 Prozent.

Die Industrie der künstlischen Blumen hat verstanden, die außerordentlich feinen Blumenblätter aus Azetylzellulose herzustellen. Diese Blätter werden in der Kälte durch Maschinen gestanzt und dann mit Mustern versehen und zwar entweder in der Wärme oder unter dem Einfluß einer Flüssigkeit, dann werden sie mit dem Pinsel oder durch Auftragen eines Lackes gefärbt. So sind alle Nachahmungen von Blättern oder natürlichen Blumen möglich. Kronen, Bukette, alle Dekorationselemente, welche man so herstellen kann, haben die ausgezeichnete Eigenschaft, unverbrennbar zu sein und an jedem Platze benutzt zu werden. Lampenschirme, die elektrischen Tulpen und Kugeln werden mit denselben feinen, durchsichtigen oder durchscheinenden Blättchen von Azetylzellulose hergestellt.

Die Industrie der Lacke und Ueberzüge hat schon seit langer Zeit Azetatzellulose aufgenommen. Die Lösungen der Azetatzellulose stellen ausgezeichnete Lacke dar, die wohl geeignet sind, den Zaponlack (Lack aus Nitrozellulose) zu verdrängen. Diese Lacke sind außerordentlich viel billiger als die Zelluloidlacke, welche als Lösungsmittel Amylazetat notwendig haben, welches heute sehr teuer ist. Die Lösungen der Azetylzellulosen in Tetrachloräthan[14]) sind billig, sind nicht brennbar, und die damit erhaltenen Häutchen sind durchsichtig und weich. Es handelt sich hier um einen sehr geschätzten Lack, welchem sicher die Zukunft gehört. Man benützt ihn viel zum Lackieren von Metallen (Clement und Rivière, Caoutchouc und Guttapercha, 15. Oktober 1911). Die Ueberzüge von Zelluloseazetat werden in großen Mengen gebraucht, um die Flügel der Flugapparate straff, glatt und undurchdringlich zu machen. Der Ueberzug wird einfach mit der Bürste auf die Leinwand aufgebracht, welche auf dem Gestell festgemacht ist. Beim Trocknen spannt sich die Leinwand wie ein Trommelfell, sie wird undurchlässig und die Flügel der Flugzeuge können viele Stunden Regen vertragen, ohne in der Spannung der Leinwand die geringste Einbuße zu erleiden.

Es war durchaus nicht dasselbe, wenn man im Anfang der Luftschiffahrt die Apparate mit Leinwand überzog, welche mit Kautschuck überzogen war; die Anwendung der Azetylzellulose-Ueberzüge ist ein wirklich großer Fortschritt für die junge französische Industrie der Luftschiffahrt gewesen. Nebenbei wollen wir nur bemerken, daß der Vorläufer der Luftschiffahrt, Chanute, bereits die Lacke der Nitrozellulose für diese Anwendung empfohlen hat.

Die Ueberzüge dienen gleichzeitig dazu, Patronenhülsen (Kartuschen) vor Feuchtigkeit zu schützen; man hat sogar daran gedacht, Pulverkörner oberflächlich mit Azetylzellulose zu überziehen, um die Verbrennungsgeschwindigkeit zu regeln. Die Ueberzüge aus Azetatzellulose werden auch bei der Herstellung von Kunstleder benutzt[15]), ferner zur Herstellung von Dauerwäsche und in der Industrie der elektrischen Isolatoren. Die Drähte werden einfach in bestimmte Lösungen von Azetylzellulosen eingetaucht, dabei überziehen sie sich mit einer Lackschicht, sie werden glänzend, sie scheinen wie mit Glas überzogen und sind vollständig isoliert (140000 Volt pro Millimeter in der Dicke des Ueberzugs). Waschbare Kunstseide wird mittelst Azetylzellulose hergestellt. Versuche, welche in Sydowsaue bei Stettin von der Internationalen Ester-Cellulose-Gesellschaft m. b. H. angestellt wurden, haben bereits folgende Resultate geliefert, die wir einem Artikel des Professor Herzog entnehmen (Kunststoffe Juni 1911):

	Reißfestigkeit in kg pro □mm	Dehnung trocken	Festigkeitsverlust i. Wasser	Vergrößg. d. Dehnung naß	Querschn. e Faden i. □mm
Azetat-Seide	10.6—16,8	33—29%	16,0%	27%	0,0578
Viskose-, Helios	20,9—23,9	26	74,3%	11,5%	0,032
Indische Baumw.					0,000157

Diese Versuche zeigen schon sehr überzeugend, wie gering der Festigkeitsverlust der Azetatseide durch Wasser im Vergleich mit der Viskoseseide ist, die von allen Kunstseiden am meisten hergestellt wird.

Es ist eine oberflächliche Azetylierung von Geweben versucht worden, um diese undurchlässig zu machen.[17])

Die Industrie der Appretur von Geweben hat ebenfalls Lösungen von Azetylzellulose verwendet (Farbwerke Bayer, franz. Pat. 417027).

Schließlich ist noch als wichtigste Anwendung die für unentflammbare Kinematographenfilms zu erwähnen.

Schluß. Es ist ein großer Fortschritt durch diese Anwendungen eines neuen Zellulose-Esters gemacht worden; die daraus sich ableitenden Folgen werden sehr wichtige sein. An dem Tage, an welchem die Anwendung des nicht entflammbaren Films eine allgemeine sein wird — und dieser Tag wird nicht mehr fern sein — wird die Bedrohung der kinematographischen Vorstellungen durch eine Explosionsgefahr vollständig verschwinden. Dank des Films aus Azetatzellulose kann dann der Kinematograph seinen Einzug in die Schule, in die Familie und in volkstümliche Vorträge halten, in Stätten, die ihm bisher noch verschlossen waren, solange die Films aus Nitrozellulose in den Händen eines Nichtsachverständigen eine große Gefahr sind. Der Tag wird gleichzeitig kommen, an welchem alle die Gegenstände wie Kämme, Blumen usw., zu deren Herstellung man bis heute noch Nitrozellulose benutzte, aus Azetylzellulose herstellen wird. Das wird gleichzeitig für die Industrie des Zelluloids eine Wiederbelebung sein, weil ihr jetzt ein viel größeres Arbeitsfeld eröffnet wird.

Bemerkung 8. Nach einer Kontroverse in der Chem. Ztg. 1913, s. S. 283, 368, 711 und 839 ist die Verwendung der Zelluloseazetatplatten für die Tragflächen der Flugapparate ausgeschlossen. Vieweg.

[14]) Lederer, D. R.-P. 188542/05; franz. Patent 352897; franz. Patent 432388/1910.

[15]) Clément und Rivière, Revue de Chimie Industrielle, Dezember 1912.

[16]) Fürst Guido Donnersmarcksche Kunstseiden- und Azetatwerke. D. R.-P. 237599/1907; Chemische Fabrik von Heyden, franz. Patent 426436.

[17]) Groß und Briggs. D. R.-P. 224330: Lederer, franz. Patent 320885.

Die Autoren sprechen zum Schluß ihrer Abhandlung die Meinung aus, daß die Zukunft vollständig der Azetylzellulose gehöre; sie weisen darauf hin, daß besonders im Ausland (Deutschland!) sehr viel auf diesem Gebiet gearbeitet und geleistet wurde und sie ermahnen daher ihre französischen Landsleute, auch ihrerseits das Produkt eingehend zu studieren.

Tabelle über die patentierten Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung von Linoleum.

Zusammengestellt von Dr. Kausch-Berlin. (Fortsetzung.)

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
J. S. Farmer in Salford, H. L. Storey und J. H. Storey in Lancaster.	D. R.-Patent Nr. 77 765 (26. XI. 93)	Linoleummosaik u. dgl. Fußbodenbelag wird in der Weise hergestellt, daß das Material zum Ausfüllen der Fugen des späteren Musters vor Aufbringung der Musterfarbstücke auf den Grundstoff aufgetragen und der mit den Farbstücken versehene Belag durch Druckwalzen geleitet wird, zum Zwecke, die Fugen zwischen den Farbstücken gleichmäßig und vollkommen auszufüllen. Vorrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens.
H. W. Godfrey, Ch. F. Leake und Ch. E. Lucas in Staines (Meddiesex, Engl.).	D. R.-Patent Nr. 82 330 (11. X. 94)	Maschine zur Herstellung von Linoleummosaik u. dgl. aus gekörnter Deckmasse. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß auf das mit der Deckmasse in Form von Flachmuster zu belegende, ununterbrochen über eine flache Tischplatte hinwegbewegte Gewebe mehrere mit Schablonenboden ausgestattete Kästen in einem der Breite der Schablonen entsprechenden Abstande voneinander aufgesetzt und alsdann zusammen mit dem Gewebe fortbewegt werden, während inzwischen Deckmasse in die Kästen eingelegt und mittelst hin- und herbewegter Streichflügel durch die Schablonen hindurchgetrieben wird, worauf die Kästen abgehoben, in ihre Anfangslage zurückgebracht und von neuem auf das Gewebe in dem Augenblick aufgesetzt werden, in dem dieses um eine der Breite einer Schablonenplatte entsprechende Länge weiterbewegt wird. Ausführungsformen.
Dr. F. Walton in London.	D. R.-Patent Nr. 83 823 (16. I. 95)	Maschine zur Herstellung von Linoleummosaik u. dgl. Fußbodenbelag aus gekörnter Deckmasse, bei welcher das Auftragen der letzteren auf den Grundstoff durch Trommeln mit nach außen offenen Preßformen erfolgt, die mit zurückgezogenen Preßstempeln zunächst unter einer Beschickungsvorrichtung hinwegehen, dann durch eine Gegenlage so lange geschlossen gehalten werden, bis die durch Wirkung eines Exzenters vorgehenden Preßstempel die Masse zu festen Stücken zusammengepreßt haben und schließlich mit Hilfe dieser Stempel die gebildeten Deckmassestücke auf den Grundstoff ablegen.
J. Ingleby in Headingley, Leeds (Engl.).	D. R.-Patent Nr. 84 364 (28. XII. 94)	Linoleummosaik und ähnliche Erzeugnisse werden auf gekörnter Deckmasse unter Anwendung von durch Scheidewände begrenzten, die Deckmasse aufnehmenden Formen in der Weise hergestellt, daß die Scheidewände gleichzeitig mit der Abwärtsbewegung der Druckplatte auf das Material aus diesem zurückgezogen werden, zum Zwecke, mit dem Zusammentreffen der Deckmasse gleichzeitig eine Vereinigung der das Muster bildenden Teilstücke herbeizuführen. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens.
J. Ingleby in Headingley, Leeds und E. Ostlere in Kirkcaldy (Schottl.).	D. R.-Patent Nr. 92 033 (2. VI. 96) Zusatz zu Patent Nr. 84364	Das vorhergehende Verfahren wird mittels einer Maschine durchgeführt, bei der zwecks Herstellung beliebiger Muster mit einem Formsatz die in der Formplatte befindlichen zurückziehbaren Scheidewände gleichförmige, zur Aufnahme der Deckmasse dienende Kästchen oder Zellen bilden, somit zur Erzeugung neuer Muster nur ein Auswechseln der zum Füllen der Formen dienenden Schablonen nötig ist.
J. Ingleby in Headingley, Leeds und E. Ostlere in Kirkcaldy (Schottl.).	D. R.-Patent Nr. 94 240 (2. VI. 96)	Vorrichtung zum Beschicken der Preßformen von Maschinen zur Herstellung von Linoleummosaik u. dgl. aus gekörnter Deckmasse, dadurch gekennzeichnet, daß zwecks gleichmäßiger Beschickung der Preßformen mit Deckmasse die Einführung der Masse in dieselben mittelst einer Transportvorrichtung (Schnecke) erfolgt, die in einem Behälter mit schlitzförmiger Bodenöffnung läuft, der über der die Preßformen abdeckenden Schablone so angeordnet ist, daß die Masse in einem die Schablone berührenden und zur Bewegungsrichtung der Schablone rechtwinkligen Strom fließt.
H. W. Godefrey in Staines (Middlesex, Engl.).	D. R.-Patent Nr. 94 244 (8. XI. 1896)	Maschine zur Erzeugung von Linoleummosaik u. dgl. aus gekörnter Deckmasse, dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Erzielung scharf begrenzter Muster die Deckmasse mit Hilfe von Schablonen, deren Anzahl gleich ist der Anzahl der Farben des Musters, und in diese Schablonen beiderseits eintretende Stempel zu Platten zusammengepreßt, welche, nachdem die Schablonen über das Grundgewebe geführt worden sind, aus diesen durch Ausstoßstempel auf das letztere übergeführt werden.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
W. Gairey Thomson in Selby (Jorkshire, Engl.)	D. R.-Patent Nr. 107 380 (22. XI. 1898)	Maschine zur Herstellung von Linoleummosaik aus gekörnter Deckmasse, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckmasse in im Kreise radikal verschiebbar angeordneten Behältern mittelst Förderschnecken in schlitzförmige Aussparungen von Walzen eingetrieben und dabei in diesen durch Messer in Würfel geteilt wird, sodann diesen Würfeln radial innerhalb der Behälter angeordnete, durch eine Mustervorrichtung eingestellte Spießarme gegenüber gebracht werden, welche beim Verschieben der Behälter nach innen die dem Muster entsprechenden Linoleumwürfel aufspießen, worauf die Arme durch Sammler in eine Reihe über einem Tisch gebracht werden, über welchem die Würfel von einem Kamm abgenommen, und, während die auf den Schlitzwalzen verbleibenden Würfel vor Abfall abgenommen werden, auf das Transporttuch dicht an die bereitgelegte Würfelreihe abgelegt werden.
M. Barker Navin in Depart (Schottl.).	D. R.-Patent Nr. 109 604 (9 XI. 1897)	Maschine zur Herstellung von Linoleummosaik aus gekörnter Deckmasse unter Verwendung flacher, seitweise stillstehender Schablonen, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckmassebehälter zum Zwecke seitlicher Austragung der überschüssigen Deckmasse sich quer zur Längsrichtung des Grundstoffes bewegen.
Ch. H. Scott in Gloucester (Engl.).	D. R.-Patent Nr. 111 615 (7. VIII. 1898)	Linoleummosaik wird unter Hindurchpressen von Linoleumdeckmasse mittelst Stempel durch Schablonen in der Weise hergestellt, daß zwecks Entbehrlichmachung einer großen Anzahl von Schablonen und Stempeln die einzelnen Musterteile aus kleinen Deckmassezylindern oder dgl. von gleicher Größe zusammengesetzt werden und deren Vereinigung durch Pressung erfolgt. Vorrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens.
Ch. H. Scott in Gloucester (Engl.).	D. R.-Patent Nr. 111 616 (7. VIII. 1898)	Linoleummosaik wird aus gekörnter Deckmasse mittelst mit Preßstempeln versehener Formen in einer Vorrichtung hergestellt, bei der die von den Stempeln gebildeten Musterstücke in den Formpressen während ihrer Uebertragung von dem Tisch nach der Stoffunterlage durch Luftdruck gehalten werden, der durch Bildung von Luftverdünnung innerhalb der Formpresse hervorgerufen wird
Ch. H. Scott in Gloucester (Engl.).	D. R.-Patent Nr. 111 617 (7. VIII. 1898)	Deckmasse-Verteilungsvorrichtung für Maschinen zur Herstellung von Linoleummosaik aus gekörnter Deckmasse, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückwand des über der Schablone bezw. dem Tische sich hin- und herbewegenden Verteilungsbehälters ohne Boden, zwecks Regelung der Schichtendicke und Wiederaufnahme des für die Musterbildung nicht verwendeten Teils der Deckmasse seitens der Behälter in senkrechter Richtung verstellbar ist, und so die Bildung eines Schlitzes ermöglicht, durch den bei der Vorwärtsbewegung des Kastens die Deckmasse austritt und in einer Schicht ausgestreut wird, deren Dicke von der Breite des Schlitzes abhängt, während bei der Rückwärtsbewegung des Kastens die nicht verwendete Deckmasse durch den Schlitz wieder in den Kasten zurückgelangt.
E. Werner in Bremen.	D. R.-Patent Nr. 117 376 (9. III. 1900)	Durchgemustertes Linoleum wird dadurch hergestellt, daß in einem schrittweise fortlaufenden Arbeitsprozeß die einzelnen Musterstücke der Deckmasse dicht nebeneinander liegend mosaikartig auf ein Nesselgewebe aufgelegt werden, das Jutegewebe darüber geführt und durch leichte Pressung mit der Deckmasse vereinigt wird. Hierauf wird das Band gewendet, das Nesselgewebe abgezogen und nun die Hauptpressung vorgenommen.
Ch. H. Scott in Gloucester.	D. R.-Patent Nr. 118 062 (4. VIII. 1899)	Schablone für Maschinen zur Herstellung von Linoleummosaik aus gekörnter Deckmasse durch Zusammensetzen des Musters aus einzelnen Deckmassezylindern dadurch gekennzeichnet, daß das zur Abdeckung der die Deckmassezylinder bildenden gelochten Platte dienende Musterblatt durch eine auf dasselbe gelegte, der genannten gelochten Platte entsprechend gelochte zweite Platte vor Beschädigungen durch das Verteilungsorgan für die Deckmasse geschützt wird.
Emil Deussen in Düren.	D. R.-Patent Nr. 120 448 (5. IX. 1900)	Vorrichtung zur Herstellung von Linoleummosaik dadurch gekennzeichnet, daß die gekörnte Deckmasse enthaltenden, in einer Reihe hintereinander angeordneten Behälter mit Schaufelrädern oder dgl. ausgestattet sind, welche die verschiedenfarbige Deckmasse nach Maßgabe einer Mustervorrichtung z. B. eines Jacquardbetriebes, in die Zellen der unter den Deckmassebehältern hinwegbewegten Sammelrinnen befördern, die die in ihnen zusammengestellte Deckmasse an das Grundgewebe abgeben, mit welchem sie durch Pressung vereinigt wird.
Ch. H. Scott in Gloucester (Engl.).	D. R.-Patent Nr. 123 365 (4. VIII. 1899)	Maschine zur Herstellung von Linoleummosaik aus gekörnter Deckmasse mittelst einer über die ganze Fläche gleichmäßig gelochten Schablone, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse nicht durch den Stempel gepreßt, sondern durch einen über die Schablone bewegten Verteilungsbehälter aufgebracht wird und dabei infolge der Schwerkraft durch die nicht verschlossenen Oeffnungen der Schablone hindurchfällt.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
Rhein. Linoleumwerke Bedburg, Akt.-Ges., in Bedburg bei Köln a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 123 619 (8 VII. 1900)	Deckmassezuführung für Maschinen zur Herstellung von Linoleummosaik u. dgl. aus gekörnter Deckmasse mit Hilfe zylindrischer Schablonen, dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Erzielung gleichmäßiger Auftragung der Deckmasse diese mittelst eines Fülltroges zunächst in die Schablone auf die ganze Länge derselben am Umfang eingeführt und sodann durch die Schablone hindurch auf den Grundstoff aufgetragen wird.
Emil Deussen in Düren.	D. R.-Patent Nr. 128 734 (26. VII. 1900)	Nach dem Verfahren wird Linoleummosaik u. dgl. aus gekörnter Deckmasse unter Zugrundelegung einer das Muster in schachbrettartiger Teilung aufweisenden Vorlage in der Weise hergestellt, daß zunächst ein die sämtlichen Farbfelder der Vorlage als Querstreifen aufweisender Deckmasselängsstreifen gebildet, dieser dann seiner Längsrichtung nach in Streifen von der Breite eines Teilfeldes der Mustervorlage zerlegt und die so gewonnenen Streifen endlich auf einer Unterlage mit dieser unter eventueller Zerlegung in abgepaßte Längen durch Nebeneinanderfügung in einer der Vorlage entsprechenden Weise vereinigt werden. Zur Ausführung dieses Verfahrens geeignete Vorrichtung.
Ch. H. Scott in Gloucester (Engl.).	D. R.-Patent Nr. 132 833 (23. IV. 01)	Vorrichtung zur Herstellung von Linoleummosaik, dadurch gekennzeichnet, daß durch schrittweise bewegte, auswechselbare Mustertrommeln, Bänder oder dgl. in regelbarer Reihenfolge mit ihrem Antrieb in Verbindung gebrachte Stempel der Formpressen so zur Wirkung gelangen, daß nur die für einen einzelnen jeweilig herzustellenden Streifen des Gesamtmusters notwendigen Formpressen in Tätigkeit treten und die zur Zusammensetzung des Musters erforderlichen Mosaikstücke eine bestimmte Farbe erzeugen.
Ch. H. Scott in Gloucester (Engl.).	D. R.-Patent Nr. 141 133 (13. IV. 02)	Vorrichtung zur Herstellung von durchgemustertem Linoleum bei der das körnige Deckmassematerial durch Schablonen auf die Unterlage gestreut und die in den Schablonenlöchern befindliche Masse auf die Unterlage durch Kolben aufgepreßt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Kolben zunächst in den Schablonenlöchern verbleiben, bis die Unterlage ihre nächste Vorwärtsbewegung vollendet hat, worauf die Schablone abwärts und die Kolben aufwärts bewegt werden.
Paul Blaubach in Bremen.	D. R.-Patent Nr. 142 613 (8. IX. 01)	Durchgemustertes Linoleum wird aus gekörnter Deckmasse dadurch hergestellt, daß die Formen unter heb- und senkbaren Schablonen schrittweise fortbewegt werden und bei jeweiligem Stillstand durch die betreffenden Schablonen hindurch die entsprechend gefärbte Deckmasse erhalten. Vorrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens.
Karl Köster in Köln a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 143 023 (1. II. 02)	Auf das Unterlaggewebe wird Leinöl aufgetragen, in dieses eine entsprechende, das Oel aufsaugende Menge der festen Deckmassestoffe eingestreut und das so erhaltene Produkt getrocknet, zum Zweck die Deckmasse unmittelbar auf der Unterlage selbst zu erzeugen und in feste Verbindung mit ihr zu bringen. Zweckmäßig erfolgt das Auftragen der Deckmasse in so vielen Schichten, bis die erforderliche Dicke der Deckmasse erreicht ist.
A. F. Lundeberg in Stockholm.	D. R.-Patent Nr. 159 523 (22. I. 03)	Vorrichtung zur Herstellung durchgemusterter Teppiche usw. aus feinkörniger Linoleummasse unter Benützung hin- und herbewegter Schablonen und Walzendurchpressung gekennzeichnet durch starre Verbindung der zum Verpressen der noch losen Deckmasseschicht dienenden Plattenpresse mit der Musterform und derartige Hin- und Herbewegung beider, daß sie stets auf aneinanderstoßende, gleichmäßige Flächenabschnitte der Linoleumbahn bei beständigem Fortschreiten der letzteren zur Wirkung kommen.
G. Frenkel in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 161 509 (5. IX. 03)	Das Grundgewebe wird mit den Schablonen bei gleichzeitiger Auftragung der Deckmasse um eine Schablonenbreite vorwärts bewegt, hierauf die Transportbänder für das Grundgewebe selbsttätig still gesetzt und mit dem Gewebe solange stehen gelassen, als die abgehobenen Schablonen in ihre Anfangsstellung zurückgehen = durchgemustertes Linoleum.
L. W. Seeser in Raguhn (Anhalt).	D. R.-Patent Nr. 163 619 (4. VII. 03) Zusatz zu Patent Nr. 160 371	Holz- oder stoffähnliches durchgemustertes Linoleum wird derart hergestellt, daß von den verschiedenen Deckmassen einzelne oder alle vor dem Aufwalzen als musterbildende Anhäufung von Körnern gleicher Art auf das Grundgewebe gebracht werden.
A. A. Godfrey in Staines (Engl.).	D. R.-Patent Nr 163 620 (2. XI. 04)	Durchgehend gemaserte Linoleumbahnen werden gewonnen, indem man eine verschieden gefärbte Linoleumbahn in abgestufte Querfalten legt oder mehrere einfarbige, unter sich aber verschiedenartige Linoleumbahnen übereinanderliegend zu einer neuen Bahn auswalzt, diese neue Bahn senkrecht zu ihrer Ebene in Längsstreifen zerschneidet, jeden Längsstreifen achsial um 90° dreht und hierauf die gedrehten Längsstreifen nebeneinanderliegend zu einer Bahn vereinigt.

(Fortsetzung folgt.)

Referate.

F. Moll, Physikalische und chemische Eigenschaften der zur Holzkonservierung angewandten Teere und Teerderivate (Ztschrft. angew. Ch. 1913, S. 792). — Im allgemeinen hat die Imprägnierungstechnik mit folgenden Erzeugnissen zu tun:

A. Steinkohlenteer und Abkömmlinge.

a) Teer. Grünlich schimmernde, dunkle, in der Kälte dick werdende Flüssigkeit. Besteht bis zu 55 pCt. aus einem völlig indifferenten Pech, ferner 2—3 pCt. leichten Oelen (Benzol, Toluol), 3 pCt Wasser und 35—40 pCt. mittleren und schweren Oelen. Das spez. Gewicht ist etwas höher als Wasser und liegt zwischen 1,1 und 1,2. Die technische Analyse eines typischen Teeres (Berliner Gasanstalt) gibt etwa folgende Zahlen:

Benzin und Toluol usw.	0,8	5,6 %
Andere farblose leichte Oele	0,6	
Kristallisiertes Phenol	0,2	
Kresol	0,2	
Naphthalin	3,6	
Kreosotöl	24	
Reines Anthracen	0,2	
Pech	55,0	
Wasser und Verluste	15,2	

In jeder dieser Fraktionen sind immer noch Mengen der benachbarten vorhergehenden oder folgenden enthalten. Sie bilden also nicht scharf abgegrenzte Gruppen, daher auch die später zu gebende Zusammensetzung des Teeröles nur in den Mengenverhältnissen, nicht in der Art der vorkommenden Verbindungen abweicht.

Der hier kurzweg als Kreosot bezeichnete Teil ist allein zur Holzkonservierung geeignet. Die leichten Oele verdunsten sehr schnell aus dem Teer, Wasser hat keine antiseptische Wirkung, Pech schränkt die Wirksamkeit des Oeles sehr ein oder hebt sie ganz auf. Von der Verwendung des Teeres als Holzimprägnierungsmittel ist man daher heute fast ganz abgekommen.

b) Mittelöl. (10—12 pCt. des Steinkohlenteers.) Seine Bestandteile sieden zwischen 180 und 240°. Zusammensetzung: Naphthalin 40 pCt., Phenol 25—35 pCt., sowie Benzol und seine Homologen. Gutes Desinfizierungsmittel, dagegen zur Imprägnierung nicht geeignet, da es zu stark verdunstet.

c) Schweres Steinkohlenöl. In England als Creosotoil oder Deadoil bezeichnet. (24—28 pCt. des Teeres.) Dieses bildet das eigentliche Imprägnierungsöl (Teeröl, Steinkohlenkreosot usw.) des Handels. Im rohen Zustande erhält es noch gegen 20 pCt. feste Bestandteile (suspendierter Kohlenstoff und Pech), die aus ihm abgeschieden werden müssen. In der Regel wird als Kreosot der zwischen 225 und 270° übergehende Anteil bezeichnet, dagegen liegt der Siedepunkt seiner einzelnen Anteile zwischen 200 und 350°. Zusammensetzung: 10—20 pCt. Naphthalin, Naphthol (den Phenolen nahestehend), Paraffine 1 pCt., stickstoffhaltige Basen 2—3 pCt (Inden, Cumaron, Carbazol, Pyridin, Chinolin), höhere Kohlenwasserstoffe aus den Reihen der Naphthene, Benzol und Anthracen, geringe Mengen schwefelhaltiger Verbindungen. Eine sehr wichtige Gruppe sind die 10—20 pCt. ausmachenden sog. sauren Oele oder Teersäuren, und zwar neben Phenol, Kresol und Xylenol auch die höher siedenden Homologen bis zum Pentamethylphenol.

Weiß machte interessante Versuche, indem er Teeröle in fünf Fraktionen trennte, die er entsprechend den hauptsächlich in ihnen enthaltenen Anteilen bezeichnete als

1. die Fraktion der Teersäuren,
2. der Naphthalinöle,
3. der leichten Anthracide,
4. des schweren Anthracenöles, und
5. des Rückstandes.

Hölzer, welche mit den einzelnen Fraktionen imprägniert wurden, verloren in der gleichen Zeit von zwei Monaten 34,7 pCt., 21 pCt., 16 pCt., 6,2 pCt. und 4 pCt., während ein mit dem ursprünglichen Oel, aus welchem diese fünf Fraktionen genommen waren, imprägniertes Holz fast genau 5 pCt verlor. Genau dasselbe fand Teesdale. Das Kreosotöl als Ganzes war annähernd ebenso beständig wie die beiden höchstsiedenden (Siedepunkte über 295°) von den fünf Fraktionen, in die Weiß und Teesdale die von ihnen untersuchten Oele geteilt hatten.

Die Hauptfrage der Teerölimprägnierung, welche von allen den Komponenten des Oeles die eigentlichen Träger der antiseptischen Wirkung sind, ist trotz aller eingehenden Forschungen jedoch noch recht weit von ihrer Lösung entfernt. Gerade sie ist aber unbestritten außerordentlich wichtig, denn für die Bewertung eines Oeles zur Imprägnierung ist selbstverständlich die richtige Einschätzung des antiseptischen Wertes seiner Bestandteile von grundlegender Bedeutung. Es dürfte heute wohl kaum ein Zweifel mehr darüber bestehen, daß die eigentliche Schutzwirkung von Imprägnierstoffen in ihrer spezifischen Giftwirkung auf die lebenden Pflanzenzellen, d. h in diesem Falle auf die Elemente der holzzerstörenden Pilze, zu suchen ist. Daß die bloße Umhüllung oder Umkleidung des Holzes mit wasserundurchlässigen öligen Schichten nicht genügt, zeigen die ergebnislos verlaufenen Versuche zum Holzschutz durch Leinöl, Firnis und vor allem durch die indifferenten Oele der Petroleumindustrie.

Die Wirkung einzelner, besonders charakterisierter Bestandteile des Teeröles steht etwa in folgendem Verhältnis zueinander:

Kresol	= 100	(Heidenstamm)
Phenol	= 25—50	(Malenkowic)
Teeröl mit 10 pCt. Phenol	= 2,5—5	(Malenkowic)
Phenolfreies Teeröl	= 1,3	(Malenkowic)

Aus der ganzen Reihe der besprochenen Untersuchungen läßt sich entnehmen, daß die nach längerer Zeit noch im Holze befindlichen Oele ungefähr dem zuletzt genannten entsprechen. Bei dem bis jetzt fast überall verlangten Gehalt von Teersäuren, welcher sich zwischen 5 und 15 pCt. bewegt, ist anzunehmen, daß die Wirkung des Teeröles zur Zeit der Imprägnierung der Endwirkung um das Zwei- bis Dreifache überlegen ist. Eine noch weitere Steigerung der Anfangswirkung durch größeren Gehalt an Phenol ist jedoch nicht zu befürworten, da die am stärksten wirkenden Teile auch am schnellsten verschwinden. Die niedrig siedenden Phenole geben nur die kräftige Anfangswirkung, während die Nachhaltigkeit der Wirkung durch die höher siedenden Anteile geschaffen werden muß. Ein zu hoher Prozentsatz an hochsiedenden Oelen hat umgekehrt auch seine Nachteile, da diese schlecht in das Holz eindringen. Man könnte sie zwar durch höhere Temperaturen dünnflüssiger machen, doch wird schon bei Bädern von 100—120° die Holzfaser nicht unbedenklich angegriffen. Die Zusammensetzung, wie sie durch die zurzeit gültigen Bestimmungen gewährleistet wird, scheint mithin den Bedürfnissen der Praxis am besten gerecht zu werden.

Als schädliche Beimischungen sind die stickstoff- und schwefelhaltigen Körper anzusehen. Isoliert wirken diese teilweise sogar wachstumfördernd auf Pflanzen und mithin auch auf Pilze. Zusammenfassend haben wir als die eigentlichen Träger der Wirkung des Teeröles die Teersäuren und die Kohlenwasserstoffe der Naphthylen-, Naphthen-, Benzol- und Naphthalinreihe anzusehen.

Frisches Steinkohlenteeröl ist gelblichgrün, fluoresziert leicht und dunkelt bei längerem Stehen an der Luft nach, es wird alsdann in der Aufsicht grün und im durchscheinenden Lichte braunrot. Sein Geruch ist unangenehm, das spez. Gewicht ist nur sehr wenig über 1. Die fraktionierte Destillation eines typischen deutschen Teeröles zeigt folgende Zusammensetzung des Oeles:

bis 170° leichte Kohlenwasserstoffe und Wasser	1,5 pCt.
170—205° feste und flüssige Phenole und Kresole	8,0 „
205—210° Phenol, Kresol und Naphthalin fest	7,0 „
210—235° meist Naphthalin fest	54,0 „
235—240° Naphthalin und Anthracen fest	5,0 „
240—270° Anthracenöl	3,5 „
Ueber 316° Pech, fester Rückstand	11,0 „

Die Bestimmungen über die Beschaffenheit des Teeröles sind, wie man aus dem ganzen bisher Gesagten schließen kann, nicht leicht einwandfrei zusammenzufassen.

Die Prüfung des Teeröls wird im allgemeinen in folgender Weise gehandhabt:

1. Auf Wasser.

Ein graduierter Meßzylinder wird mit 400—500 ccm Teeröl gefüllt, einige Minuten gut geschüttelt und dann 8—10 Stunden absitzen lassen. Während dieser Zeit sammelt sich das Wasser über dem Oel an.

2. Auf feste Anteile.

50 g Teeröl werden in reinem Benzol aufgelöst und filtriert, der Niederschlag wird mit Benzol ausgewaschen, bis dieses vollkommen klar abläuft, und der auf dem Filter gebliebene Rückstand gewogen.

3. Spezifisches Gewicht.

Das Teeröl wird im Wasserbade auf die in den Vorschriften geforderte Temperatur gebracht und das spezifische Gewicht mittels eines Präzisionsaräometers bestimmt.

4. Teersäuren.

Die rohe technische Bestimmung geschieht durch Ausschütteln mit Natronlauge. Einen genaueren Wert ergibt folgendes Verfahren. 100 ccm Teeröl werden bis 315° destilliert und das Destillationsprodukt in einen großen Kolben gegeben, welcher mit 50 ccm Natronlauge von 1,20 Gewicht gefüllt ist. Der Kolbeninhalt wird unter Erwärmen gut geschüttelt und alsdann absitzen gelassen. Die obere Flüssigkeit wird sorgfältig abgehebert und abermals mit 20 ccm Natronlauge behandelt. Dasselbe Verfahren wird dann noch ein oder zweimal wiederholt. Die bei den einzelnen Teilprozessen unten in dem Kolben gebliebenen Natronlaugeauflösungen werden vereinigt und abgekühlt. Der größte Teil der in ihnen noch vorhandenen Kreosotteilchen scheidet hierdurch aus, durch Sieden werden auch die letzten Reste herausgetrieben, dann wird verdünnte Schwefelsäure bis zur Neutralisation zugefügt, und dadurch werden die Phenole ausgeschieden. Die ausgeschiedenen Phenole kann man nun noch einmal mit Natronlauge und Schwefelsäure behandeln.

5. Destillationsversuch.

100 g wasserfreies Teeröl werden in einen Destillationskolben von 250 ccm Inhalt gebracht und destilliert. Die Temperatur wird mit einem Quecksilber-Stickstoffthermometer gemessen, welches Ablesungen zwischen 170° und 550° gestattet. Das Thermometer ist so einzustellen, daß seine Kugel vollständig von Dampf umhüllt und 15 mm von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt ist.

B. Braunkohlenteer.

a) Teer. Der Braunkohlenteer ist bei gewöhnlicher Temperatur butterweich, bedeutend leichter als Wasser (spez. Gewicht 0,85—0,91 gegen 1,05 bis 1,15 bei Steinkohlenteer), und seine Teile sieden zwischen 80 und 400°, die Hauptmenge gegen 350°. Die technische Analyse eines mittleren Teeres ergibt etwa 33 pCt. Oele, 63 pCt. Paraffine, 2 pCt. Koks und 2 pCt. Gase oder noch weiter gegliedert 5 pCt. leichtes Oel (Braunkohlenbenzin), 5 pCt. Solaröl (Brennöl dem Petroleum gleich oder besser), 10 pCt. helles Paraffinöl, 40 pCt. schweres Paraffinöl (Fettöl, Gasöl, zur Oelgaserzeugung benutzt), 5 pCt. Weichparaffin, 10 pCt. Hartparaffin, 2 pCt. Gase, 3 pCt. Koks, 5 pCt. Asphalt und Goudron und 15 pCt. saure und neutrale Oele.

Dem Steinkohlenteer ist der Braunkohlenteer als Konservierungsmittel bedeutend überlegen, da in ihm die festen Stoffe (Goudron, Pech) nur in sehr geringer Menge vorkommen (8 pCt. gegen 55 pCt.), wogegen die Teersäuren wie im Steinkohlenteer gegen 15 pCt. ausmachen. Qualitativ setzen diese sich aus denselben Bestandteilen zusammen, nur überwiegen hier die zweiwertigen Phenole, besonders die Glieder der Guajacolreihe. Diese haben vor dem Phenol bei ziemlich gleicher antiseptischer Kraft den Vorteil des bedeutend höheren Siedepunktes voraus. Braunkohlenteer ist in Deutschland und England mehrfach mit gutem Erfolge zur Konservierung von Grubenhölzern und Eisenbahnschwellen benutzt worden.

b) Braunkohlenkreosot. Die Hauptmasse des ganzen Oeles geht bei der Destillation zwischen 200° und 300° über. Auf alle Fälle ist das Braunkohlenkreosot als ein ausgezeichnetes Imprägnierungsmittel anzusprechen. Die Phenole sind denen des Steinkohlenteers völlig gleichwertig, in Bezug auf den Siedepunkt, der um 300° herum liegt, sogar bedeutend überlegen. Zur Grubenholzimprägnierung darf Braunkohlenkreosot, wie auch anderes Teeröl, wegen seiner Feuergefährlichkeit nicht verwendet werden.

c) Kreosotnatron. Auch der unvermischte durch Behandlung des Teers mit Natronlauge erhaltene Niederschlag dient zur Konservierung von Holz. Von Kreosotöl unterscheidet es sich im Einzelfall nur durch einen geringeren Gehalt an Wasser und einen höheren Gehalt an Natron (weil ja der Zusatz der verdünnten Schwefelsäure unterblieben ist). Praktisch ist es also dem Kreosotöl gleich zu setzen und wird, da nicht so feuergefährlich, beim Braunkohlenbergbau zur Konservierung von Grubenholz seit langem mit gutem Erfolge verwendet.

C. Holzteer.

Holzteer ist eines der am längsten bekannten Konservierungsmittel. Bei der trockenen Destillation des Holzes bildet er den etwa zwischen 300—400° übergehenden Anteil. Man unterscheidet drei Sorten. Der Nadelholzteer (Stockholmer, finnischer, russischer) ist sirupartig, braun bis ganz hellgelb und riecht eigenartig „empyreumatisch", aber nicht unangenehm. Der Laubholzteer (meist Buchenteer) ist fett- oder talgartig, graubraun bis dunkelbraun und von widerlich brenzlichem Geruch. Der Blasenteer wird bei der Holzessigreinigung gewonnen. Er enthält neben einem Rest Essigsäure und größerer Mengen Wasser gegen 60 pCt. Pech und wird als lästiges Nebenprodukt angesehen. Zu erwähnen ist endlich der in Rußland viel erzeugte Birkenrindenteer.

a) Nadelholzteer enthält gegen 12 pCt. Phenole, geringe Mengen Naphthalin (1 pCt.), 20—30 pCt. Alkohole und Ketone der aliphatischen Reihe (Holzessig), Kohlenwasserstoffe der Anthracen-, Benzol- und anderer Reihen und endlich eine größere Menge ein verharzendes Pech (Kolophonium) gebender Bestandteile, zu denen Terpentinöl und Abietinsäureanhydrid gehören. Buchenholzteer enthält etwa 2 pCt. Essigsäure, 1 pCt. Holzgeist, 18 pCt. Wasser, 5 pCt. leichte Oele, 10 pCt. schwere Oele und 62 pCt. weiches Pech. Der Birkenrindenteer ist dünnflüssig, blau, opalisierend, riecht ähnlich wie Steinöl. Er erhält bis zu 50 pCt. Benzol, Toluol und höhere Homologe.

Holzteer ist, wenn von seinen leicht siedenden Anteilen befreit, sicher eines der besten Holzkonservierungsmittel. Seine Anwendung im Großen verbietet sich durch den im Verhältnis zu Steinkohlenteer zu hohen Preis. Guter Nadelholzteer wird mit 15 Mk. für 100 kg bezahlt. Dort jedoch, wo Holzschwelereien größeren Umfangs bestehen und wo Holz billig zu haben ist, wie in Schweden, Finnland und Rußland, hat er eine große Bedeutung.

b) Torfteer. Die Zusammensetzung schwankt, je nachdem der Torf vor der Destillation trocken oder naß war. Für die Holzkonservierung hat er nur lokale Bedeutung. Er steht dem Braunkohlenteer und dem Buchenteer nahe.

D. Petroleum.

Das Erdöl ist zur Holzkonservierung unbrauchbar, da sein größter Teil schon bei sehr niedrigen Temperaturen siedet. Die höheren Fraktionen und besonders die Rückstände haben dagegen die Aufmerksamkeit besonders in solchen Gegenden, wo sie billig zu haben sind, schon seit langem auf sich gezogen. Der bei der Raffinierung verbleibende Rückstand ist ein dem Teer ähnliches Gemisch, welches je nach seiner Gewinnungsart als Masut, Zersetzungsöl, Petroleumsäuren oder Erdölteer bezeichnet wird. Die Zusammensetzung wird angegeben mit 2 pCt. Erdölsäuren, 0,5 pCt. Phenolen, geringen Mengen Pech und hauptsächlich Grenzkohlenwasserstoffen, also Gliedern der Paraffinreihe.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-P. 272121 vom 20. XII. 1911. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Zelluloseestern. In den Neutralsalzen der Esterschwefelsäuren, auch denen der Alkalien, wurden Katalysatoren zur Azidylierung von Zellulose und nahestehenden oder solche enthaltenden Stoffen gefunden, die hervorragend gute viskose und haltbare Azidylzelluloselösungen und Azetylzellulose von hervorragenden Eigenschaften in ungeformtem und geformtem Zustande daraus liefern. Die esterschwefelsauren Salze der Alkalien liefern mit Säuren, z. B. schon mit Essigsäure, sehr leicht Bisulfate. Bisulfate sind schwer in völlig reinem Zustande zu erhalten, ihre Reinheit ist schwer festzustellen, auch wirken die Bisulfate der Alkalien unsicher, wenn ihnen Neutralsalz oder Schwefelsäure in gewissen Mengen beigemengt ist. Die esterschwefelsauren Alkalisalze sind dagegen sehr leicht in völlig neutralem Zustande zugänglich und geben bei ihrer Wirkung im Azidylierungsgemisch reine Bisulfatwirkungen. Mit ihrer Hilfe kann man auch reine Bisulfatwirkungen beliebiger anderer, z. B. der bisulfate der Schwermetalle und organischer Bisulfate hervorrufen, wenn den angewandten Mengen von Alkalisalzen der Esterschwefelsäuren die äquivalenten Mengen von Neutralsalzen anderer Basen mit stärkeren Säuren, z. B. Schwefelsäure, hinzugefügt werden. Die organischen Ester der Zellulose können nach diesem Verfahren mit beliebigen sehr kleinen bis größeren Mengen der Katalysatoren hergestellt werden, wenn man der Art und Menge des Katalysators die Temperatur und Erhitzungszeit anpaßt. Man kann in Chloroform lösliche und in Azeton unlösliche Azidylzellulosen und auch in Azeton lösliche Azetylzellulosen je nach der Stärke der Wirkung erhalten. Je schwächer die Base in dem Katalysator ist, desto stärker ist dabei ihre Wirkung. Auflösung der Zellulose und Uebergang in azetonlösliche Produkte erfolgt verschieden rasch je nach der Höhe der angewandten Temperatur und je nach der Menge und Art des Katalysators. Zur Bereitung von azetonlöslichen Produkten kann man zweckmäßig auch Salze organischer Basen und schwächerer anorganischer Basen benutzen. Es wird z. B. 1 Teil Zellulose mit 5 Teilen Essigsäureanhydrid, 4 Teilen Eisessig und 0,04 Teilen äthylschwefelsaurem Natrium auf etwa 100° erhitzt, bis Auflösung zu einer hellen klaren viskosen Masse eingetreten ist. Die Lösung ist monatelang haltbar. S.

D. R.-P. Nr. 272465 vom 17. XII. 1910. Firma Ernst Ferd. Waentig in Großenhain i. Sa. Verfahren zur Gewinnung eines Leinöl-Ersatzes. Tierische Oele (Fischöle, Tran u. dgl.) werden in einer Destillierblase während kurzer Zeit (2 Stunden) auf 235—240° C. erhitzt, worauf Wasserdampf von 375—400° C. 25 bis 30 Stunden durch die Oelmasse getrieben wird, wobei eine fraktionierte Fettspaltung in der Richtung eintritt, daß die Glyzeride der gesättigten Fettsäuren gespalten und die Spaltungsprodukte abgeführt werden, während die Glyzeride der ungesättigten Fettsäuren in polymerisiertem Zustande zurückbleiben. K.

D. R.-P. Nr. 272391 vom 12. IX. 12. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Nitrozellulose-Lacke. Man löst Nitrozellulose in Cyklohexanon oder seinen Homologen mit oder ohne Zusatz der üblichen Mittel. Auch kann man Lösungen von Nitrozellulose in Cyklohexanon mit Zusatz von Benzol, Benzin oder anderen Kohlenwasserstoffen herstellen. Die auf letzterem Wege erhältlichen Lacke sind nicht nur recht billig, sondern zeigen auch ein noch rascheres Trocknungsvermögen als die mit Cyklohexanon oder seinen Homologen allein hergestellten. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 63455. Grubenholzimprägnierung, Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Berlin. Verfahren zum gleichseitigen Schutz von Holz gegen Fäulnis und leichte Entflammbarkeit. Das Holz wird mit Gemischen (von Lösungen) von Ammonium- und Magnesiumsalzen und α-naphthalinsulfosauren (oder nitronaphthalinsulfosauren oder nitronaphthalindisulfosauren) Salzen getränkt. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

Britisches Patent Nr. 4016/1913. „Ago" Lederkitt-Industrie-Gesellschaft m. b. G. in Triest (Oesterr.). Lederbindemittel. Man fügt zu Zelluloid vor oder nach seiner Lösung Oxalsäure und Weinsäure. K.

Französisches Patent Nr. 18363 (Zusatz zum Patent 436297). Parkins Glue Company. Verfahren zur Herstellung von Leim. Man mischt sehr stark viskose Stoffe mit Kohlehydraten (Mehl). K.

Französisches Patent Nr. 464162. Kinsella & Ketchal. Flüssige Masse zum automatischen Verschließen von Pneumatiklöchern und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Masse besteht aus etwa 23 kg Asbestfasern (fein), 20 kg Asbestfasern (grob), 4,5 kg Stärke, 18 Litern Glyzerin, 70 Litern Alkohol, 270 Litern Wasser und 0,5 Liter Anisöl. Die genannten Stoffe werden innig gemischt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 63587. Louis Collardon in Hanwell (Middlesex, Engl.). Verfahren zur Herstellung eines wasserundurchlässigen Stoffes. Man mischt Zellulosexanthogenat in Pastenform mit harzreichem Kautschuk und Schwefel, entfernt das freie Alkali und vulkanisiert das Ganze. K.

Schweizerisches Patent Nr. 62907. Paul Rohr in London. Verfahren, um flache Holzteile für Böden etc. gegen Wärme und Feuchtigkeit möglichst unempfindlich zu machen. Die ausgedörrten Holzteile werden hochkantig einer solchen Pressung ausgesetzt, daß die Zellen des Holzes zusammengedrückt und zerrissen werden, wodurch sie ihre Fähigkeit, Feuchtigkeit anzusaugen und wieder aufzuquellen, verlieren. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1083188. Della L. Clark in Birmingham (Alabama). Reifenfüllmasse. Man mischt Leim, Gelatine, Glyzerin, Kautschuk, Kaliumchromat, Holzteer, Formaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1082640. William A. Levering in Chicago (Standard Asphalt & Rubber Co. in Chicago). Bituminöser Glaserkitt. Man mischt Mineralstaub mit einem geringeren Teil eines mit Luft behandelten Asphalts (aus entwässertem und oxydiertem Petroleumrückstand) von fester oder halbfester Beschaffenheit. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1078864. Carl Ferdinand Ljungdahl in Gottenborg (Schweden). Verfahren zur Herstellung von Kitt, Glaserkitt und dergl. Man kocht Mehl in Wasser, setzt gekochtes Leinöl und zu dem kochenden Gemisch gemahlene Kreide zu und kocht das Ganze 1—3 Stunden unter Steigerung der Temperatur. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1078692. Frank G. Perkins in Lansdale (Pennsylvania). Verfahren zur Herstellung von Leim. Man suspendiert Cassavastärke in Wasser und setzt unter beständigem Rühren eine (kaustische) Alkalilösung von solcher Schwäche zu, daß ein Platzen der Stärkekörner während des ersten Stadiums des Verfahrens vermieden wird, worauf man weiteres Alkali zusetzt, bis ein halbflüssiger Leim entsteht. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1078691. Frank G. Perkins Lansdale (Pennsylvania). Vegetabilischer Leim. Man nimmt ein Kohlehydrat (Cassavastärke oder dergl.), dessen Viskosität, wenn es in drei Teilen kaustischer Soda gelöst ist, zu groß ist, um einen guten Leim zu geben und mischt es mit einem Kohlehydrat (Getreidedextrin), das ebenso behandelt, keinen guten Leim gibt, in solchen Mengen, daß ein gut (Fourniere) klebendes Klebmittel entsteht. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R.-P. 271656 vom 21. VII. 1912. Firma Fr. Küttner in Pirna a. E. Vorrichtung zum Auswaschen von aufgespulter Kunstseide. Beim Waschen aufgespulter Kunstseide mittels der bekannten Einrichtungen hat sich der Uebelstand gezeigt, daß die aufgewickelte Seide infolge des Herausfallens der Spulen aus dem Rahmen, in dem sie auf Latten aufgesteckt waren, geschädigt und durch Aufstossen oder sonst verletzt wurde. Auch werden die Spulen selbst, wenn sie im Rahmen verblieben, da sie über den Rahmen hinausragen, schon beim Transport leicht beschädigt. Die vorliegende Erfindung vermeidet diese Uebelstände, und zwar durch die besondere Ausgestaltung der zur Ausübung des Verfahrens benutzten Einrichtung. In der Zeichnung ist Figur 1

Fig. 1.

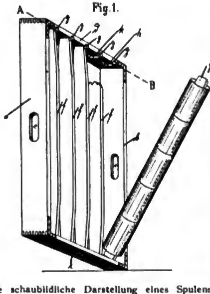


Fig. 2.



eine schaubildliche Darstellung eines Spulenrahmens, Figur 2 ein Schnitt nach A—B von Figur 1. Der Rahmen besteht aus 4 Leisten, von denen a und b mit Oeffnungen c versehen sind, die als Handgriffe wirken. Wesentlich ist die Konstruktion der Leisten d und e. Die Konstruktion der Leiste d ist aus Figur 2 zu erkennen. Als Spulenträger dienen Latten f, von denen eine abgebrochen gezeichnet ist, damit das Lager in der Leiste d besser hervortritt; eine andere ist mit 5 aufgesteckten Spulen schräg herausfallend dargestellt. Die Beschickung des Rahmens erfolgt in der Weise, daß die mit Spulen bedeckten Latten erst mit dem einen Ende in entsprechende Aussparungen der Leiste c, dann mit dem anderen in die Schlitze g eingeführt und hier nach rechts in die Lage h gedrückt werden. Die Leisten f sind also lose und herausnehmbar in dem Rahmen befestigt. Der Rahmen selbst wird an seinen Ecken nicht, wie bisher, durch Metallverbindungen zusammengehalten, sondern in der Weise, daß die Leisten mit Zähnen ineinander greifen, durch die noch ein Holzzapfen geführt wird. Die Höhe der Leisten a, b, d und e ist hierbei höher als der Durchmesser der auf die Latten f aufgezogenen Spulen. S.

Französisches Patent Nr. 464791. Leigh Stanley Bache. Verfahren zum Imprägnieren und Färben von Holz oder anderen analogen faserigen Stoffen. Man unterwirft das Holz einem Kochen mit Paraffin, Wachs (Carnaubawachs), einem oxydierten Kohlenwasserstoff (Harz), Stearinsäure nnd Farbstoff. K.

Oesterreichisches Patent* 63635. Erste Oesterreichische Glanzstoff-Fabrik, A.-G., in St. Pölten. Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden, Bänder, Films, Platten aus Viskose. Es ist aus der österr. Patentschrift 33678 bekannt, glänzende Fäden usw. aus Viskose dadurch herzustellen, daß man Viskoselösung aus entsprechend geformten Oeffnungen in Schwefelsäure treten läßt, in der ein Salz, vorzugsweise ein Sulfat, aufgelöst ist. Ein bestimmtes Verhältnis zwischen Säure und Salz ist dort nicht vorgeschrieben. Je nach dem Alter und der Alkalinität der Viskose pflegte man das Verhältnis etwas zu ändern, ebenso die Temperatur des Bades. Dabei ergab sich, daß bei unpassend gewählten Bedingungen der Glanz und die Weichheit des fertigen Fadens zuweilen zu wünschen übrig lassen. Diesem Uebelstande kann nach vorliegendem Verfahren vorgebeugt werden, indem dem jeweiligen Zustande der Viskose unter Umständen Rechnung getragen wird, die keine scharfen Grenzen benötigen. Diese Umstände treten ein, wenn die Menge des Neutralsalzes gegenüber der Schwefelsäure erhöht wird. Zweckmäßigerweise spinnt man bei Temperaturen von etwa 45—50° C. und hält die infolge Zutretens von Natronlauge aus der Viskose stetig abnehmende Azidität des Bades so, daß sie noch unter der dem normalen Bisulfat eigenen Azidität bleibt, somit stets ein Ueberschuß an neutralem Sulfat z. B. vorhanden ist. Ist der Säuregehalt größer und spinnt man nicht stets Viskose von gleichem Reifungsgrade, so kommt es leicht vor, daß das Endprodukt nicht so glänzend und rauher ist als sonst. Die Fäden werden mit steigendem Neutralsalzüberschuß füllig und weich, während sie bei steigendem Ueberschuß an freier Säure über die halbgebundene Säure härter werden. Statt die z. B. auf Spulen gesponnenen Fäden direkt mit reinem Wasser von Salz und Säure zu befreien, ist es zweckmäßig, zunächst ein Vorwaschen mit einer dünnen Bisulfatlösung vorzunehmen oder mit einem Gemisch aus dem verwendeten Fällbad und einem mehrfachen Volumen Wasser. Gewisse Verunreinigungen werden von einer solchen Flüssigkeit dem Faden leichter entzogen als durch Wasser, und der fertige Faden hat direkt einen klareren Farbton und größere Weichheit. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-P. Nr. 272995 vom 9. XI. 1912. Samuel Cleland Davidson in Belfast, Irland. Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk aus den Milchsäften. Zweck der vorliegenden Erfindung ist, mit der Koagulierung des Kautschuks aus dem Milchsaft gleichzeitig seine gründliche Durchdringung mit naszierendem, gefällten Schwefel zu erzielen, dessen chemische Aktivität bekanntlich im Augenblick, wo er aus einer Lösung der Verbindung, in der er vorher vorgelegen hat, in Freiheit gesetzt wird, abnorm groß ist. Außerdem soll die gleichzeitige Koagulierung der Verunreinigungen mit dem Kautschuk eingeschränkt, und es soll in erheblichem Maße verhindert werden, daß diese Verunreinigungen als Begleiter des koagulierten Kautschuks auftreten. Das Verfahren eignet sich für beliebige Milchsäfte, auch für solche, die eine der üblichen Vorbehandlungen erfahren haben, also mit Ammoniak oder einem andern Alkali oder einer alkalisch wirkenden Substanz oder auch mit einem Kautschuk nicht fällenden Antiseptikum, wie Formaldehyd u. dgl., versetzt sind. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß dem Milchsaft lösliche alkalische Schwefelsalze zugesetzt werden, die sich unter Schwefelabspaltung zersetzen, wenn nachträglich Säuren oder saure Salze zwecks Koagulierung des Kautschuks hinzugefügt werden. Als solche Salze können Mischungen von Polysulfiden, wie Schwefelleber oder Natrium- oder Kaliumpolysulfid, angewendet werden. Danach wird dem Milchsaft eine geeignete Säure oder ein anderes Reagens zugesetzt, das auf das erwähnte lösliche schwefelhaltige Salz eine zersetzende Wirkung hat, wodurch gleichzeitig mit der Koagulierung des Kautschuks das lösliche schwefelhaltige Salz zersetzt und naszierender Schwefel im Milchsaft in Freiheit gesetzt wird, so daß dieser naszierende Schwefel den Kautschuk durch seine ganze Masse hindurch durchdringt. Die Menge des dem Milchsaft zuzusetzenden löslichen schwefelhaltigen Salzes kann nicht genau nach Gewicht oder Maß bestimmt werden, weil der Milchsaft verschiedener Herkunft häufig in seinen Eigenschaften verschieden ist und sogar Milchsaft von denselben Bäumen zu verschiedenen Jahreszeiten verschieden ist, außerdem auch häufig die Abzapfungen am Morgen und am Abend in ihren wesentlichen Eigenschaften verschieden sind, was Abweichungen in der Behandlung mit sich bringt. Es hat sich indessen ergeben, daß gute Resultate erhalten werden, wenn man dem flüssigen Milchsaft eine wäßrige

Lösung zusetzt, die, auf die Menge des Milchsaftes berechnet, etwa 3 Prozent Kaliumsesquisulfid enthält. K.

D. R.-Patent Nr. 272399 vom 4. XII. 1912. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Verbesserung synthethetischer kautschukartiger Substanzen. (Zusatz zum Patent 271849.) Im Patent 271849 ist ein Verfahren zur Verbesserung von synthetischen kautschukartigen Substanzen beschrieben, darin bestehend, daß man die durch Polymerisation von Butadien und seinen Homologen erhältlichen kautschukartigen Substanzen unter vermindertem Druck mit oder ohne gleichzeitiges Ueber- oder Durchleiten von indifferenten Gasen gegebenenfalls bei Gegenwart von Stickstoffverbindungen erhitzt. Es wurde nun gefunden, daß es zur Erreichung dieses Effekts nicht nötig ist, sich auf die Anwendung von vermindertem Druck zu beschränken, daß es vielmehr auch möglich ist, die Erhitzung der synthetischen kautschukartigen Substanzen bei gewöhnlichem Druck- oder Ueberdruck auszuführen, sofern unter Ausschluß von Luft gearbeitet wird. Beispiel: Die gemäß Beispiel 7 der französischen Patentschrift 440173 durch etwa 14tägiges Erhitzen von 100 Teilen Isopren mit 3 Teilen Carvenozonid auf 100° erhaltene rohe Polymerisationsmasse wird in einem mit gekühlter Vorlage verbundenen Kessel unter Durchleiten von Ammoniak oder Stickstoff bei gewöhnlichem Druck im Verlaufe von 4 Stunden im Oelbade auf 185° (Badtemperatur) erhitzt und 3 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Es entsteht eine sich trocken anfühlende, auf der warmen Walze zu glattem, bernsteingelbem Fell verarbeitbare kautschukartige Substanz. In ähnlicher Weise verfährt man mit anderen synthetischen kautschukartigen Materialien, z. B. den aus Butadien und seinen Homologen durch Polymerisation in der Wärme mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln oder mittels Natrium in der Kälte mit oder ohne Zusatz von Kohlensäure oder den durch Autopolymerisation (Kondakow) erhältlichen Produkten. Treten beim Erhitzen flüchtige Produkte auf, so ist für deren Abführung zu sorgen. K.

D. R.-Patent Nr. 272325 vom 22. XII. 1911. Naamlooze Vennootschap Algemeene Uitvinding Exploitatie Maatschappij in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung eines elastischen, kautschukähnlichen Materials. Es ist bereits versucht worden, ein elastisches, kautschukähnliches Material dadurch herzustellen, daß man Fische oder andere Süß- oder Seewassertiere mit Wasser bei 90 bis 100° extrahiert, den Extrakt mit Essigsäure oder Milchsäure bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt, die vom Niederschlage getrennte Lösung eindampft und den zurückbleibenden elastischen Rückstand gegebenenfalls mit Formaldehyd behandelt. An Stelle von Essig- oder Milchsäure wird gemäß vorliegender Erfindung Schwefel- oder schweflige Säure verwendet. Bei der Fällung mit diesen Säuren ist der Punkt, bei welchem die säurefällbaren Eiweißstoffe quantitativ ausfallen, scharf zu finden, wobei nur ein minimaler Ueberschuß an Säure erforderlich ist. Dieser geringe Ueberschuß wird nach dem Filtrieren der fällbaren Eiweißstoffe durch Baryt- oder Kalziumhydrat rasch entfernt und der Extrakt unmittelbar nach der Fällung durch Einleiten von Kohlendioxyd neutralisiert. Nach abermaliger Filtration wird der Extrakt beim Einengen im Vakuum entgast. Beispiel: 100 kg Fische werden mit 400 l Wasser etwa bei 90° zwei Stunden lang extrahiert. Alsdann wird die Brühe von den Fleischteilen abfiltriert. Diese Brühe enthält noch säurefällbare, lecithinhaltige Eiweißstoffe. Die entsprechende, zur Ausfällung der in der gesamten Brühe enthaltenen Eiweißstoffe erforderliche Säuremenge setzt man sodann der gesamten Brühe zu, bis die durch Säure fällbaren Eiweißstoffe gänzlich ausgeschieden sind. Hierauf filtriert man den Niederschlag der gefällten Eiweißstoffe ab. Das alsdann erhaltene klare Filtrat wird mit einer etwa 50° warmen konzentrierten Lösung von Bariumhydrat oder einer dünnen wässerigen Suspension von Kalziumhydrat bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt und unmittelbar hierauf Kohlensäure eingeleitet, bis die Flüssigkeit ganz schwach sauer infolge geringer Mengen absorbierter Kohlensäure reagiert. Hierauf wird von Bariumbezw. Kalkniederschlag abfiltriert und das Filtrat im Vakuum unter Beifügung von Formaldehyd eingedampft. Etwaige Spuren von freier Kohlensäure, welche noch vor der Behandlung im Vakuum vorhanden sein sollten, werden hierbei entweichen. Das Ergebnis dieses Eindampfverfahrens ist das gewünschte kautschukähnliche, elastische Material. K.

D. R.-P. Nr. 273193 vom 29. V. 1913. Franz Görtz in M.-Gladbach. Verfahren zur Herstellung einer zum Ausballen von Schuhwerk geeigneten elastischen Masse. Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer zum Ausballen von Schuhwerk geeigneten elastischen Masse. Diese Masse besitzt gleichzeitig den Vorzug, kein Wasser durchzulassen. Die Masse wird durch Vermischen von Kolophonium, Benzin, Chlormagnesium, Wasserglas, Kuhhaaren und Lederfrässpänen erhalten. Das Verfahren zur Herstellung dieser Masse wird in der Weise ausgeführt, daß zunächst 2 Teile Kolophonium in 2 Teilen Benzin gelöst werden. Zu dieser Lösung gibt man eine Mischung aus 2 Teilen Chlormagnesium und 10 Teilen Wasserglas und rührt schließlich 5 Teile Kuhhaare und 5 Teile Lederspäne in die Masse ein. Die so erhaltene elastische Masse trocknet sehr schnell. Sie bildet, in den Schuh eingebracht, eine dauernd elastische, nicht aufweichende und nicht abbröckelnde Einlage. Die Masse wird zweckmäßig mittels eines Messers, Spachtels o. dgl. in den Schuh kalt eingestrichen. K.

Britisches Patent Nr. 21943/1913. Thomas Daniel Kelly in Southend-on-Sea (Essex). Masse. Zwecks Herstellung einer elektrisch isolierenden, gegen Wasser und Hitze beständigen Masse mischt man Harzgummis (aus Holz- oder Zelluloaematerial) mit einem nichttrocknenden Oel in gleichen Mengen, und fügt 10—30 pCt. dieses Breis zu Oelen, denen Glyzerin zugesetzt wurde, worauf man die Masse erwärmt und abkühlen läßt. K.

Britisches Patent Nr. 18105/1913. Adolf Püschel in Leitmeritz (Oesterr.). Verfahren zum Reinigen und Renovieren von Zelluloid-, Azetylzellulosen und dergl. Artikel. Die Artikel werden kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in (englische) Schwefelsäure eingetaucht, gewaschen mit Wasser, getrocknet, eventuell in eine hochprozentige Alkohollösung gebracht und mit Kampferkollodium überzogen. K.

Britisches Patent Nr. 8757/1913. Jonas Aylsworth in East Orange (New Jersey, U. St. A.). Verfahren zur Herstellung und Verwendung von Kautschukmassen. Die Massen bestehen im wesentlichen aus Chlornaphthalin und einem Vulkanisiermittel (Schwefel); dieses Gemisch wird eventuell in Gegenwart von Füllmitteln erhitzt. K.

Britisches Patent Nr. 4663/1913. Albert Oetker in Altona-Ottensen. Plastische Massen. Abfälle von vulkanisiertem Kautschuk werden in zerkleinertem Zustande mit einem Bindemittel (Guttapercha) und einem Fett oder Paraffin gemischt und erhitzt. K.

Britisches Patent Nr. 18061/1913. Francis Alban Byrne in Birmingham. Verfahren zum Koagulieren von Kautschuk. Als Koagulationsmittel wird ein Gemisch von Formaldehyddämpfen mit einem anderen die Koagulierung bewirkenden Dampf (z. B. Dampf oder Gas, das bei der Destillation von Pyrolingeinsäure und Holzteer entsteht). K.

Britisches Patent Nr. 12980/1913. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Produkte. Man läßt ein Alkalimetall auf einen Butadienkohlenwasserstoff und einen metallischen Körper (Glas, Porzellan, Quarz) in Gegenwart von Kohlendioxyd aufeinander einwirken. K.

Britisches Patent Nr. 4521/1913. Edward Charles Robert Marks in London. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse. Ein Eiweiß enthaltendes Material wird mit Oxyzellulose gemischt mit Ammoniak zu einer plastischen Masse verarbeitet, geformt, eventuell mit Wasser und Säure behandelt, gehärtet und getrocknet. K.

Britisches Patent Nr. 29369/1912. Leonidas Norzagaray in London. Vorrichtung zur Behandlung von Kautschukmilch und zur Ueberführung des koagulierten Kautschuks in Platten. Die Maschine besteht aus einem aus einer Anzahl einzelner Abteilen bestehenden kaminartigen Schacht, deren jede von der darunter befindlichen anderen abgehoben werden kann, und besitzt am Boden einen Feuerherd. Jedes Abteil ist mit einer drehbaren Metalltrommel ausgestattet. K.

Britisches Patent Nr. 975/1913. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von synthetischen, kautschukähnlichen Produkten. Butadien oder seine Homologen werden unter möglichstem Luftabschluß und unter Abziehenlassen der flüchtigen Produkte erhitzt. Zweckmäßig arbeitet man im Vakuum unter Ueberleiten indifferenter Gase eventuell in Gegenwart von Stickstoffverbindungen (Ammoniak, Methylamin, Amidosäuren, Eiweiß, Leim). K.

Französisches Patent Nr. 464192. C. H. Boehringer Sohn. Verfahren zum Koagulieren von Kautschukmilch. Man verwendet Lösungen von Aluminiumlaktaten (insbesondere von normalem Aluminiumlaktat) zum Koagulieren des Kautschuks. K.

Französisches Patent Nr. 463650. William Johnston Frame und Hope Lyle Galloway. Apparat zum Imprägnieren poröser Stoffe. Der Apparat (zur Holzimprägnierung) besteht aus mehreren geeigneten Behältern für das Imprägniergut und Vorrichtungen, um diese Behälter gleichzeitig in verschiedene Stellungen zu bringen. K.

Französisches Patent Nr. 463630. Friedrich Moll. Apparat zum Imprägnieren von Holz und anderen porösen Körpern. Der Apparat ist aus gegen Metallsalze beständigen Materialien (Zement, Beton usw.) hergestellt und wird das Holz in Wagen aus Holz in den Apparat eingefahren. K.

Französisches Patent Nr. 463645. Clement Lean. Verfahren und Apparat zum Extrahieren von Kautschuk aus solchen enthaltenden Stoffen. Man quetscht die zu extrahierenden Stoffe (z. B. die Rinde von Landulphia) ohne sie zu zerbrechen, eventuell in Gegenwart von Wasser, bis die kautschukhaltende zusammenhängende Masse von den Holzteilen getrennt ist. Der Apparat besteht aus zwei gegeneinander beweglichen Reibflächen. K.

Französisches Patent Nr. 464117. Jean Gerlache. Verfahren zum Konservieren von Holz oder anderen vegetabilischen Stoffen. Man imprägniert das Holz mit ammoniakalischen Lösungen von Schwermetallsalzen und Säuren des Chroms, Arsens, Antimons im Gemisch mit Soda. K.

Französisches Patent Nr. 463622. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Kautschukfektis aus Azetylcellulose, gewachste, gummierte Gewebe, Kunstleder und ähnliche Stoffe. Man mischt Azetylzellulose mit einem Plastizität gebenden und kaum verdunstenden Stoff (Dimethylphtalat, Triazetin und Amylalkohol) und gegebenenfalls mit anderen verschiedenen Stoffen. Mit dem erhaltenen Produkt überzieht man Gewebe, Papier und dergl. K.

Französisches Patent Nr. 463060. Aimé Isidore Gaston Potiez. Verfahren zur Herstellung künstlicher Perlen. Man formt den Perlenkörper aus Holz, Gelatine und Lack. K.

Französisches Patent Nr. 463801. Otto Böhm. Verfahren zur Herstellung von künstlichem, praktisch verwertbaren Kautschuk. Man vulkanisiert polymerisierte (feste) Akrylsäureester in üblicher Weise. K.

Französisches Patent Nr. 463906. Adam Sterez von Szolayski. Verfahren zur Herstellung eines Zelluloidersatzes. Man verleibt geschmolzenen Leim oder geschmolzener Gelatine in kaltem Wasser Kasein und Natriumsilikat ein und härtet das Ganze (z. B. mit Alaun). K.

Französisches Patent 463693. A. Chesnais. Verfahren zur Herstellung und Verstärkung von Zelluloseprodukten. Bekanntlich haben Kunstseide und andere ähnliche Produkte die Eigenschaft, Wasser aufzunehmen. Man hat bereits versucht, diese Eigenschaft zu beheben, besonders durch Benutzung von Ameisensäure unter verschiedenen Formen. Die bisher empfohlenen Mittel scheinen aber technisch nicht anwendbar zu sein und haben im allgemeinen den Nachteil, nur oberflächlich auf die Zellulosekörper zu wirken, der Kern bleibt wasserempfindlich und dadurch kommt nicht nur eine mangelhafte Widerstandsfähigkeit in nassem Zustande, sondern auch schweres Färben. Nach dem vorliegenden Verfahren soll sowohl auf das Aeußere wie auf das Innere der Zellulosekörper eingewirkt werden. Die Erfindung besteht in der Anwendung der unterphosphorigen Säure in Lösung von 5—20% bei Temperaturen von 20—50° C. oder anderer Verbindungen der phosphorigen Säure, die das Zellulosemolekül dehydratisieren. Die genannte Säure kann in verschiedener Weise angewendet werden, sie kann dem Alkalixanthogenat zugesetzt oder dem Koagulations- oder Fixierbade zugegeben werden, oder sie kann auf die schon fixierten Zelluloseprodukte zur Einwirkung gebracht werden. Man zerteilt zum Beispiel die aus dem Schwefelungsbehälter kommende Xanthatmasse durch Separatoren und behandelt sie mit unterphosphoriger Säure, deren Stärke und Temperatur nach der Natronlaugenmenge schwanken, die in dem Xanthat enthalten ist. Die unterphosphorige Säure kann auch als Koagulations- oder als Fixierungsbad angewendet werden, oder um zugleich zu fällen und zu fixieren. Sie kann also das Ammoniak in dem Verfahren von Croß-Stearn und das Bisulfat in dem Verfahren Paul Girard ersetzen. Im letzteren Falle kann sie neben oder an Stelle des einen oder anderen Säure- oder Salzbades treten. Mit der unterphosphorigen Säure kann man auch schon fixierte Zelluloseprodukte behandeln, z. B. Fäden in Form von Kuchen, auf Bobinen oder in Flotten, und an freier Luft oder unter Vakuum, um die Einwirkung zu beschleunigen. In allen Fällen hat die unterphosphorige Säure die Wirkung, das Molekül des Xanthates unlöslich zu machen und ihm neue Eigenschaften zu verleihen. Man kann auch die Salze der unterphosphorigen Säure anwenden oder andere geeignete Phosphorverbindungen in flüssiger Form oder gasförmig. Das Verfahren ist anwendbar auf Zellulosen aller Art, z. B. Nitro- oder Kupferzellulosen. S.

Oesterreichisches Patent Nr. 63556. Philipp Röder-Bruno Raabe Aktiengesellschaft in Wien. Verfahren zur Herstellung von Kunstschwamm. Man vermischt eine konzentrierte Lösung eines Zellulosederivates (Viskoselösung) mit Faserstoffen und leicht löslichen Körpern (Salze [Kochsalz], Zucker usw.) zu einem Teig und legt diesen Teig in Wasser, verdünnte Säuren (Essigsäure) oder Salzlösungen, wobei durch Auflösung der beigemischten leicht löslichen Körper Poren entstehen und das Zellulosederivat in Form eines die Fasern umspinnenden oder verwebenden Körpers von schwammartigen Aussehen ausgefällt wird. K.

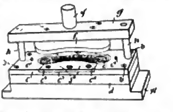
Oesterreichisches Patent Nr. 63466. Ernst Kuhn in Brüssel (Belgien). Verfahren zur Holzkonservierung. Das Holz wird mit dem bei der Ammoniakgewinnung aus Gaswasser sich ergebenden Abwasser mit oder ohne Zusatz anderer holzkonservierender Stoffe durchtränkt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 63467. Max Leger in Nürnberg. Verfahren zur Vertilgung von Holzschädlingen und zur Verhinderung des Auftretens derselben. Das Holz wird mit Alkalizinkaluminatlösung imprägniert. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 63465. Frank Archibald Palen in New York (Ver. St. v. A.). Verfahren zum Trocknen von Holz. Das Holz wird zunächst einer allmählich bis auf etwa 150° C. steigenden Temperatur unter Luftleere, dann nach Aufhebung der Luftleere einer weiter steigenden, aber unter der Zersetzungsgrenze des im Holz enthaltenen Harzes bleibenden Temperatur und endlich einer zusammengesetzten Wirkung der Luftleere und einer trockenen Erwärmung bis zu etwa 193° C ausgesetzt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1084336. Fritz Hofmann, Carl Coutelle, Konrad Delbrück und Kurt Meisenburg in Elberfeld (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld). Vulkanisierte kautschukähnliche Masse. Die Masse besteht aus dem vulkanisierten kautschukähnlichen Polymerisationsprodukt eines substituierten Erythrenkohlenwasserstoffs, in dem wenigstens ein Wasserstoffatom durch eine mehr als ein Atom Kohlenstoff enthaltende Gruppe substituiert ist. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1072915. F. H. Cook und C. C. Stannard in Leominster (Massachusetts). Prägestanze für Zelluloid-Kämme und -Spangen. Auf einem Unterteil A sind zwei Platten c und d befestigt, zwischen denen ein Prägestück e, das genau dem zu formenden Gegenstand entspricht, geführt ist. Es ruht auf mehreren Schraubenfedern, welche es bis zum Anschlag an verstellbare Schrauben c hochheben. Mit diesem Stück arbeitet ein Oberteil f zusammen, das an einer an den Stiften h geführten Platte g sitzt. Damit die Stanze sowohl für Spangen oder ähnliche Gegenstände als auch für Kämme verwendbar ist, ist die Platte c mit einem auswechselbaren Einsatz c² versehen. Dieser wird beim Prägen von Kämmen entfernt, so daß der dadurch entstehende Hohlraum das für das Zahnfeld erforderliche Materialstück aufnimmt. In diesem Falle wird auch ein für Kämme geeignetes Oberteil benutzt. H.



Amerikanisches Patent Nr. 1079929. Samuel R. Ball in Laporte (Indiana). Schlauchkonservierende Masse. Die Masse besteht aus Melasse, Pfefferminzöl, Holzgeist und Lampenruß. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1084900. Arthur Stanley Quick in London. Plastische Masse. Man mischt Hefe in fester oder halbfester Form innig mit reinem faserigen Material, dann erhitzt man die Masse und formt sie vor dem Erkalten. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1084334. Fritz Hofmann und Carl Coutelle in Elberfeld (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld). Vulkanisierte kautschukähnliche Masse. Die Masse besteht aus vulkanisiertem Erythrenkautschuk. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1082522. Fritz Hofmann, Carl Coutelle, Kurt Meisenburg und Konrad Delbrück in Elberfeld (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld). Verfahren zur Herstellung von Kautschuksubstanzen. Man polymerisiert einen substituierten Erythrenkohlenwasserstoff, der wenigstens eine Substitutionsgruppe mit mehr als einem Atom Kohlenstoff enthält, bis eine in Alkohol unlösliche, aber in Kohlenteerbenzin lösliche, kautschukähnliche Masse entsteht. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1081614. Fritz Hofmann und Konrad Delbrück in Elberfeld (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld). Verfahren zur Herstellung einer Kautschukmasse. Man behandelt das Autopolymerisationsprodukt des β-γ-Dimethylerythrens mit Alkali oder einer stickstoffhaltigen Base. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1081613. Fritz Hofmann und Konrad Delbrück in Elberfeld (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld). Verfahren zur Herstellung von vulkanisiertem Kautschuk. Man vulkanisiert das aus dem Autopolymerisationsprodukt des β-γ-Dimethylerythrens und Ammoniak, Anilin, Dimethylamin, Diäthylamin, Dimethylanilin, Dimethyl-o-toluidin, kaustischer Soda usw. erhaltene Produkt mit Schwefel. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1076941. Leigh S. Bache in Boundbrook (New Jersey). (Graphite Lubrikating Company in Boundbrook). Selbstschmierendes Lagerholz. Man imprägniert Lagerholz mit einem gesättigten Kohlenwasserstoff (Paraffin), Wachs, einem oxydierten Kohlenwasserstoff und einem Farbstoff. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Kunstseide. Die Barmer Handelskammer schreibt in ihrem Bericht über das Jahr 1913: „Infolge der schlechten Beschäftigung in der Besatzindustrie ging der Bedarf an Kunstseide in unserem Bezirk immer mehr zurück. Trotzdem war das Jahr 1913 für den Kunstseidenhandel von besonderer Bedeutung, da sich in diesem Jahre aus verschiedenen Ursachen ein großer Umschwung im Absatz der verschiedenen Kunstseidenarten vollzog. Die nach dem Nitrozelluloseverfahren arbeitenden Fabriken gerieten durch die scharfe Konkurrenz der nach dem Viskoseverfahren arbeitenden Fabriken des In- und Auslandes immer mehr ins Hintertreffen. Weiter gestärkt wurden die Viskosefabriken durch die schon im vorigen Jahresbericht erwähnte Verständigung in- und ausländischer Werke, zu denen im Berichtsjahr noch die Vereinigten Kunstseidefabriken Frankfurt und die Fabrik von Küttner in Pirna einbezogen wurden, nachdem die gegen diese Firmen bestehenden Patentprozesse der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken im Vergleichswege zurückgezogen waren. Trotz der überaus günstigen Lage der Viskoseseide, ihrer bevorzugten Stellung in der Weberei und Strickerei, die jetzt schon enorme Quantitäten Viskoseseide verbrauchen, sind die Preise dieses Mate-

risis das ganze Jahr hindurch fast unverändert geblieben, da die Kunstseidenfabriken längst zu der Einsicht gekommen sind, daß die festen Preise am ehesten zu einem erhöhten Verbrauch führen und dadurch auch ihnen zum Vorteil gereichen. So ist denn auch der Verbrauch an Kunstseide, besonders an Viskoseseide, stetig gewachsen, so daß selbst durch die beabsichtigte Herstellung von Viskoseseide seitens der bisher ausschließlich Nitrozellulose herstellenden Fabriken von Tubize und Obourg im Einverständnis mit den Patentinhabern der Viskoseseide, eine Ueberproduktion nicht zu erwarten ist, denn auch für das kommende Jahr sind die Aussichten für Kunstseide in der Weberei und Strickerei durchaus gute. Gegenwärtig werden für einzelne kurante Stärken in Viskose erhebliche Lieferfristen verlangt und bewilligt. Einige große Läger in Kunstseide, die Anfang des Jahres den Markt ungünstig beeinflußten, wurden inzwischen von leistungsfähigen Händlern aufgenommen und dadurch Ruhe im Markt erzielt. Für die Barmer Industrie sind die Aussichten auf Kunstseideverbrauch immer noch gering, so daß hier ein größerer Verbrauch als im abgelaufenen Jahr nicht zu erwarten ist. In Roßhaarersatz (Sirius) für Hutlitzen war der Bedarf im Berichtsjahre sehr mässig, dagegen wurde das im vorigen Jahre erfolgreich eingeführte Viskabändchen auch in diesem Winter stark begehrt.

Kunstseideverbrauch in Deutschland. Der Kunstseidenverbrauch Deutschlands steht bereits an erster Stelle, seitdem sich seit 1906 infolge der Herabsetzung des Kilopreises von 20 bis 22 M. auf 16 bis 17 M. das Eindringen des Kunstproduktes in die Seidenindustrie immer stärker bemerkbar macht: bis damals stand der ausgebreiteten Verwendung der höhere Preis und verschiedene technische Mängel im Wege. Nachdem aber deren Beseitigung so ziemlich gelungen ist, nahmen 1910 nicht nur die Stoff-Fabriken, sondern auch die Samt- und Plüschwebereien den Artikel auf. Während man sich in der Stoffweberei der feineren Garne der Nitrozellulose-Seide bedient, bevorzugen die Samtwebereien die schwere Viskoseseide wegen ihres größeren Glanzes. Im Verlauf der letzten drei Jahre schwankte der Preis der Nitroseide zwischen M. 11.75 und 14.50, jener der Viskoseseide zwischen 12 und 13 M.

(Chem. Ztg.).

Die Zelluloidindustrie Japans ist jetzt etwa 6 Jahre alt, ist aber in dieser Zeit kaum über das Versuchsstadium herausgekommen. Man schiebt dies von beteiligter Seite auf die Schwierigkeiten beim Absatz, doch ist dies nicht richtig, da die Hauptschuld wohl an der Ungeschicklichkeit der Arbeiter liegt. Die Aboshi-Fabrik die der Mitau Bishi Company angehört, sowie die Sakai-Fabrik, bei der ebenfalls die Mitsu eine führende Rolle spielt, haben alle beide bisher schwere Verluste zu verzeichnen, hauptsächlich infolge des schlechten Verhältnisses zwischen technischer Leitung und den Arbeitern, und voraussichtlich dürfte sich dies in der nächsten Zeit auch nicht besser gestalten. Sowohl die Aboshi- wie die Sakai-Fabrik wurden 1907 gegründet; die erste produziert jährlich etwa 60 000 Pfd., die letztere 40 000 Pfd. Beide Werke kämpfen mit ihren Produkten vergeblich gegen die eingeführte Ware an. Neben den Fehlern in der Fabrikation spielen auch die hohen Kosten des Rohstoffes, die, abgesehen von Kampfer, eingeführt werden müssen, bei dem Absatz eine große Rolle. Jetzt hat vor kurzem die Toyo Seishi Company die Fabrikation von Baumwollpapier, vorläufig als Versuch, aufgenommen, und Alkohol soll in großen Mengen auf Formosa hergestellt werden. Die Einfuhr von Zelluloid hat jedenfalls stark abgenommen, was sicher auf die vorhandene einheimische Industrie, dann aber auch auf dessen Verteuerung durch den Zolltarif zurückzuführen ist. Kampfer wird erst ausgeführt, um später in verarbeiteter Form als Zelluloid wieder eingeführt zu werden. Die Sakai Celluloid Company versucht, neben Zelluloidplatten auch Zelluloidgegenstände aller Art herzustellen, scheint aber damit bisher keinen Erfolg gehabt zu haben. (Chem. Ztg.).

Deutsche Patentspinnerei und Weberei, G. m. b. H. in Pirna. Die mit einem Kapital von M. 160 000 gegründete Gesellschaft übernimmt den Betrieb der Spinnerei von Papiergarn (Jute-Ersatz) und der Weberei von diesem Kunstprodukt, die bisher von der Firma Deutsche Patentweberei Kienfeld und Matthes in Chemnitz betrieben wurde. Geschäftsführer sind L. Kienfeld u. W. Matthes in Chemnitz.

Der deutsche Außenhandel mit Kunststoffen im Jahre 1913 und den Vorjahren.

Das Jahr 1912 ist als das bisher beste Jahr der deutschen Volkswirtschaft zu bezeichnen. Es war ein Jahr der Hochkonjunktur, zu der der Aufstieg im Jahre 1909 begonnen hatte.

Das kürzlich abgelaufene Jahr 1913 unterscheidet sich von seinem Vorgänger in unliebsamer Weise dadurch, daß in der kraftvollen Entfaltung der wirtschaftlichen Tätigkeit eine Verlangsamung der Entwickelung eingetreten ist, oder daß diese vielleicht schon zum Stillstand gekommen ist. Einer Zeit des allgemeinen Aufschwunges, in der eine gewaltige Steigerung der Produktion und des Absatzes erreicht werden konnte, ist eine Kurve gefolgt, die eine sinkende Neigung zu erkennen gibt, ohne daß aber bisher irgendwelche krisenhafte Erscheinungen fühlbar geworden wären. Infolgedessen scheint es vorläufig noch verfrüht zu sein, von einer rückgängigen Konjunktur zu sprechen. Ein endgültiger Umschlag ist noch nicht zu verzeichnen; bis jetzt kann nur von einer Abschwächung die Rede sein. Eine unfreiwillige Ruhepause zur Sammlung hat sich eingestellt.

Die Gründe dieses Umschwunges in der wirtschaftlichen Lage Deutschlands sind verschiedener Art. Der ausschlaggebende Anteil an der Hemmung des Handels und der Industrie ist wohl auf die kriegerischen Ereignisse auf dem Balkan zurückzuführen. Weniger der unmittelbare Einfluß derselben auf den Absatz auf einem Teil des Weltmarktes als die damals berechtigte Besorgnis, daß der Balkankrieg Verwickelungen ernstester Art unter den europäischen Großmächten im Gefolge haben könnte, übte eine lähmende Wirkung auf die wirtschaftliche Entwickelung und die Unternehmungslust nicht nur bei uns in Deutschland, sondern fast auf dem ganzen Weltmarkte aus.

Neben diesen Bedenken politischer Art griffen noch verschiedene andere Faktoren in die wirtschaftliche Lage ein. Die teuren Geldverhältnisse, die Beschränkungen der Kredite, die hohen Kosten für Rohstoffe, der eine Erhöhung der Preise für die fertigen Fabrikate nicht gegenübergestellt werden konnte, die gesteigerten Löhne, die Höhe der sozialen Lasten, die sich in ihrem ganzen Umfange erst im Laufe des Jahres 1914 fühlbar machen werden, und verschiedene andere Umstände waren nicht dazu angetan, die heimische Gewerbetätigkeit weiter zu beleben.

Die heutige wirtschaftliche Lage kommt weniger darin zum Ausdruck, daß es der Industrie an Beschäftigung fehlt, als in dem Umstande, daß die Verkaufspreise einen Stand erreicht haben, der mit den Herstellungskosten kaum noch in Einklang zu bringen ist.

Der Staatssekretär des Innern hat sich im Dezember v. Js. im Reichstage dahin geäußert, er sei nicht in der Lage, mit aller Bestimmtheit zu sagen, ob diejenigen recht hätten, die der Ansicht seien, es handle sich nicht um eine Krisis, sondern um ein allmähliches Sinken der Preise. Man nehme allgemein an, daß diese niedrige Konjunkturwelle langsam und ohne Störungen verlaufen und daß die Situation im ganzen erträglich bleiben werde. Es ließe sich ja nicht in Abrede stellen, daß die Verhältnisse auf dem Geldmarkt, von denen man nicht wisse, wie sie sich entwickeln würden, und ob und wann sie sich zum Besseren wenden würden, eine gewisse Vorsicht in der Beurteilung der Konjunktur geboten erscheinen ließen. Auf der anderen Seite aber dürfe man nicht vergessen, daß die Vorgänge der letzten beiden Jahre, die Vorgänge auf dem internationalen Geldmarkt, an der Börse, das Bestreben der zentralen Notenbanken, ihren Status zu verbessern, das Bemühen der großen Privatbanken, ihre Liquidität zu erhöhen, alles in allem schon einen reinigenden Einfluß ausgeübt hätten. Man könne daher wohl annehmen, daß Handel und Industrie in einer gewissen Festigung, einer gewissen Ruhe und mit einem gewissen Bewußtsein der kommenden Gefahr den Dingen entgegentreten und darum wahrscheinlich eine größere Widerstandsfähigkeit besitzen würden, als das unter anderen Umständen der Fall wäre und früher der Fall gewesen ist.

Der Staatssekretär des Reichsschatzamtes führte im Reichstage Ende vorigen Jahres, als er die weitere Entwickelung des Geschäfts- und Arbeitsmarktes besprach, unter anderem folgendes aus: „In den Kreisen, die mitten im Wirtschaftsleben stehen, verschließt man sich nicht länger der Auffassung, daß wir in dem periodischen Auf und Ab dieser Verhältnisse wieder an einem Gipfel angelangt sind. Ob wir nun auf dem Hochplateau mit geringen Unebenheiten gemächlich noch eine Weile weiter wandern können oder ob bereits und in welcher Breite und Tiefe das Tal sich vor uns öffnet, vermag niemand zu sagen."

Wie dem auch sein mag, die gute Ernte, die unsere Landwirtschaft im vergangenen Jahre eingebracht hat, wird sich mit als förderndes Moment zur Hebung des Marktes erweisen. Auch die Entspannung des Geldmarktes wird mit dazu beitragen, daß der Umschwung in der Konjunktur nicht zu einem Rückgang ausartet und nicht allzu lange Zeit andauert.

Was vorstehend von der Konjunktur des Inlandsmarktes ausgeführt worden ist, trifft auf den Auslandsmarkt nicht zu. Unsere Ausfuhr hat im Jahre 1913 eine ganz bedeutende Zunahme erfahren.

Der deutsche Außenhandel weist in den letzten Jahren die folgenden Werte auf:

Gesamteinfuhr in 1000 Mark

1913	1912	1911	1910
11 126 793	11 017 100	9 705 661	8 934 126

Gesamtausfuhr in 1000 Mark

1913	1912	1911	1910
10 181 978	9 099 529	8 724 398	7 644 198

Die Ausfuhr des vergangenen Jahres zeigt also im Vergleich mit dem Vorjahre eine Zunahme von mehr als 1082 Millionen Mark. Das Jahr 1912 hatte im Vergleich zu 1911 nur eine Zunahme von 875 Millionen Mark zu verzeichnen. Wenn man berücksichtigt, daß diese Wertsteigerung nicht einzelne Erwerbsgruppen, sondern beinahe die ganze Industrie betrifft, so wird man wohl annehmen dürfen, daß der ausländische Markt noch aufnahmefähig ist, und daran die Hoffnung knüpfen können, daß die Befürchtungen, die man gegenüber der weichenden Konjunktur geäußert hat, nicht in vollem Umfange in Erfüllung gehen werden.

Da die deutsche Industrie auf den Absatz nach dem Auslande angewiesen ist, dienen die Ergebnisse des deutschen Ausfuhrhandels in vielen Beziehungen auch als Gradmesser für die Konjuktur des Inlandes. Hiermit soll keineswegs die Behauptung aufgestellt werden, daß in allen Fällen ein Wachsen unserer jährlichen Ausfuhrziffern auch eine günstige Lage der deutschen Industrie zur Bedingung hat. Unter Umständen kann eine wachsende Ausfuhr durch eine ungünstige Konjunktur hervorgerufen sein, wenn nämlich die Ausfuhr künstlich forciert wird, um über vorübergehende Stockungen im Absatz auf

dem Inlandsmarkte hinfortzuhelfen. Ein solches Verfahren ist aber durch die bei solchen Maßnahmen bedingten unlohnenden Preise nur immer für einen kurzen Zeitraum möglich und tritt dann in den Ergebnissen der Ausfuhr auch dadurch in die Erscheinung, daß bei steigenden **Ausfuhrmengen** die **Ausfuhrwerte** eine rückgängige Tendenz aufzuweisen haben.

Wenn auch der Stützpunkt der deutschen Industrie in erster Linie auf dem Inlandsmarkte zu suchen ist, so darf die Pflege des Auslandsmarktes unter keinen Umständen in den Hintergrund gedrängt und vernachlässigt werden. Die oft vertretene laienhafte Anschauung, daß der Auslandsmarkt stets bereit ist, den Ueberschuß des Inlandes aufzunehmen, sobald die inländische Produktion größer ist als der Absatz im eigenen Lande, ist grundfalsch. Nur bei ständiger und sorgfältiger Bearbeitung des Auslandsmarktes können bei dem großen Wettbewerb auf dem Weltmarkte Erfolge erzielt werden. Hierzu ist aber erforderlich, daß die deutsche Industrie auf dem Weltmarkte konkurrenzfähig bleibt, was bei der Belastung unserer Gewerbetätigkeit ganz besonders durch sozialpolitische Maßnahmen nahezu in Frage gestellt ist. Die Lasten, die die Gesetzgebung dem Arbeitgeber auferlegt hat, werden bei ungünstigen Zeiten sich noch viel fühlbarer machen als dies heute bereits der Fall ist. Deutschland hat heute eine Industrie mit einem weitgehenden Exportbedürfnis, das sich mit der zunehmenden Bevölkerung ständig vergrößert. Aus diesem Grunde sind wir darauf angewiesen, ständig außerhalb der deutschen Grenzpfähle neue Absatzgebiete zu erschließen. In diesen Bestrebungen muß aber die Industrie durch die Regierung unterstützt werden. Hierzu ist aber unbedingt erforderlich, daß sie in Zukunft nicht weiter durch sozialpolitische Gesetzesmaßnahmen belastet wird, daß unsere bisherige Wirtschafts- und Handelspolitik in den alten Bahnen fortgeführt wird, daß unser bisheriger Zollschutz mindestens aufrechterhalten wird, und daß ferner die Richtung unserer Vertragspolitik dieselbe bleiben muß.

Was den Außenhandel Deutschlands mit den für uns in Frage kommenden Erzeugnissen anbetrifft, so ist derselbe in den nachstehenden Uebersichten zur Darstellung gebracht worden.

Für das Jahr 1913 lassen sich heute nach Lage unserer amtlichen Handelsstatistik nicht alle Angaben machen, wie dies für das Jahr 1912 der Fall ist. Die Gesamteinfuhrziffern und die Gesamtausfuhrziffern können bei den einzelnen statistischen Nummern für das Jahr 1913 nach Mengen und Werten aufgeführt werden. Was die einzelnen Herkunftsländer und Bestimmungsländer anbetrifft, so stehen für diese die Werte des Jahres 1913 noch nicht fest. Hier können also nur die Mengen angegeben werden. Für das Jahr 1913 lassen sich weiter nur die allergrößten Herkunftländer und Bestimmungsländer namhaft machen. Diejenigen Länder, bei denen nach Lage unserer amtlichen Handelsstatistik ziffernmäßige Angaben im Jahre 1913 noch nicht gemacht werden können, sind durch einen Strich kenntlich gemacht worden. Ein Strich in früheren Jahren bedeutet, daß ein Vergleich wegen Aenderung der statistischen Nachweisung der in Frage kommenden Erzeugnisse nicht vorgenommen werden kann.

Die Gewichtsangaben verstehen sich überall in Doppelzentner netto. Als Land der Herkunft ist das Land anzusehen, in dem die Ware in derjenigen Beschaffenheit erzeugt oder hergestellt ist, in der sie zur Einfuhr gelangt. Als Land der Bestimmung gilt dasjenige Land, für dessen Verbrauch die Ware bestimmt ist.

Die Bezeichnung der Ware erfolgt nach dem Statistischen Warenverzeichnis, das eine Zerlegung des Zolltarifes darstellt.

Die Wertangaben beruhen, soweit nicht für die im Statistischen Warenverzeichnis besonders bezeichneten Waren die Anmeldung des Wertes vorgeschrieben ist, auf Schätzungen, die der handelsstatistische Beirat in alljährlich stattfindenden Sitzungen vornimmt. Die Einheitswerte werden entweder für die Gesamteinfuhr oder Gesamtausfuhr der betreffenden Nummer in einem Betrage oder nach Zollsätzen, oder getrennt für die einzelnen Länder der Herkunft und Bestimmung, festgesetzt. Seit dem 1. April 1911 ist für sämtliche Waren der Ausfuhr die Wertanmeldung vorgeschrieben. Als Wert gilt der Grenzwert, das heißt der Wert am Versendungsort einschließlich der Kosten der Beförderung, der Versicherungs- und sonstigen Kosten bis zur Grenze des deutschen Wirtschaftsgebietes.

Ein Punkt bedeutet, daß eine Einfuhr oder Ausfuhr nicht stattgefunden hat.

	Maßstab	1913	1912	1911
Künstliche Seide.				
Statistische Nummer 394a. Künstliche Seide (Glanzstoff), ungezwirnt oder einmal gezwirnt: ungefärbt.				
Einfuhr im ganzen	Dz.	**15 509**	**22 309**	**16 822**
	Wert	**.8 611**	**26 771**	**20 186**
Davon aus:				
Belgien	Dz.	11 094	16 020	12 037
	Wert	—	19 224	14 445
Frankreich	Dz.	1308	1011	907
	Wert	—	1213	1088
Großbritannien	Dz.	266	216	238
	Wert	—	259	286
Italien	Dz.	369	683	719
	Wert	—	820	863
Oesterreich-Ungarn	Dz.	2014	2953	1977
	Wert	—	3112	2372
Schweiz	Dz.	424	1746	922
	Wert	—	2095	1106
Statistische Nummer 394b. Künstliche Seide (Glanzstoff), ungezwirnt oder einmal gezwirnt: gefärbt.				
Einfuhr im ganzen	Dz.	**114**	**187**	**276**
	Wert	**160**	**262**	**386**
Davon aus:				
Belgien	Dz.	38	62	44
	Wert	—	87	62
Frankreich	Dz.	—	39	94
	Wert	—	55	131
Großbritannien	Dz.	—	11	40
	Wert	—	15	56
Italien	Dz.	—	1	5
	Wert	—	1	7
Oesterreich-Ungarn	Dz.	—	29	61
	Wert	—	41	85
Schweiz	Dz.	36	42	27
	Wert	—	59	38
Statistische Nummer 394. Künstliche Seide, gefärbt und ungefärbt.				
Ausfuhr im ganzen	Dz.	**7971**	**6481**	**6150**
	Wert	**9884**	**7892**	**7524**
Davon nach:				
Belgien	Dz.	117	186	363
	Wert	—	220	357
Großbritannien	Dz.	506	232	397
	Wert	—	276	437
Italien	Dz.	757	709	980
	Wert	—	829	1051
Oesterreich-Ungarn	Dz.	2093	1724	1179
	Wert	—	2284	1487
Rußland	Dz.	1005	395	215
	Wert	—	593	300
Schweiz	Dz.	937	727	550
	Wert	—	641	556
Japan	Dz.	254	333	212
	Wert	—	330	203
Vereingte Staaten von Amerika	Dz.	1923	1755	1914
	Wert	—	2270	2718
Statistische Nummer 395. Künstliche Seide, zweimal gezwirnt				
Einfuhr im ganzen	Dz.	**10**	**12**	**12**
	Wert	**12**	**14**	**14**
Davon aus:				
Frankreich	Dz.	3	6	5
	Wert	—	7	6
Schweiz	Dz.	.	4	3
	Wert	.	5	4
Die Ausfuhr ist in Nummer 394 mit enthalten.				
Kampfer.				
Statistische Nummer 99. Kampfer.				
Einfuhr im ganzen	Dz.	**6737**	**15 629**	**15 275**
	Wert	**2883**	**5124**	**5541**
Davon aus:				
Großbritannien	Dz.	205	363	177
	Wert	—	124	65
Italien	Dz.	631	421	372
	Wert	—	211	179
China	Dz.	—	151	149
	Wert	—	45	54
Japan	Dz.	7778	14 518	14 488
	Wert	—	4718	5216
Ausfuhr im ganzen	Dz.	**2843**	**2341**	**2844**
	Wert	**1058**	**902**	**1072**
Davon nach:				
Belgien	Dz.	—	49	49
	Wert	—	16	18
Dänemark	Dz.	—	47	40
	Wert	—	18	15
Finland	Dz.	—	6	17
	Wert	—	2	7
Frankreich	Dz.	332	20	83
	Wert	—	8	23

	Maßstab	1913	1912	1911
Großbritannien	Dz.	—	101	161
	Wert	—	33	53
Italien	Dz.	236	151	199
	Wert	—	55	69
Niederlande	Dz.	—	75	65
	Wert	—	26	25
Oesterreich-Ungarn	Dz	—	66	135
	Wert	—	19	44
Rußland	Dz.	793	911	985
	Wert	—	332	370
Schweden	Dz.	—	37	52
	Wert	—	14	19
Schweiz	Dz.	—	61	64
	Wert	—	23	19
Portugal	Dz.	—	33	44
	Wert	—	13	18
Spanien	Dz.	—	115	127
	Wert	—	47	50
Türkei	Dz.	—	22	30
	Wert	—	8	13
Britisch-Indien	Dz.	—	145	164
	Wert	—	56	65
Argentinien	Dz.	—	46	62
	Wert	—	18	26
Kolumbien	Dz	—	20	17
	Wert	—	10	9
Mexiko	Dz.	—	74	67
	Wert	—	31	27
Venezuela	Dz.	—	24	22
	Wert	—	12	10
Chile	Dz.	—	25	33
	Wert	—	12	10
Brasilien	Dz.	—	153	162
	Wert	—	73	71
Kuba	Dz.	—	21	7
	Wert	—	9	4
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	—	7	59
	Wert	—	3	20
Zelluloid'.				
Statistische Nummer 639a. Zellhorn (Zelluloid).				
Einfuhr im ganzen	Dz.	**6097**	**5275**	—
	Wert	**2744**	**2374**	—
Davon aus:				
Frankreich	Dz.	1130	1238	—
	Wert	—	557	—
Großbritannien	Dz.	1900	1514	—
	Wert	—	681	—
Italien	Dz.	24	307	—
	Wert	—	138	—
Oesterreich-Ungarn	Dz.	1707	997	—
	Wert	—	449	—
Rußland	Dz.	1011	965	—
	Wert	—	434	—
Ausfuhr im ganzen	Dz.	**28 576**	**26 346**	—
	Wert	**11 497**	**10 629**	—
Davon nach:				—
Frankreich	Dz.	3126	2654	—
	Wert	—	1152	—
Großbritannien	Dz.	3993	3125	—
	Wert	—	1206	—
Italien	Dz.	2169	3036	—
	Wert	—	1178	—
Oesterreich-Ungarn	Dz.	9953	8985	—
	Wert	—	3629	—
Rußland	Dz.	7132	5323	—
	Wert	—	2138	—
Schweiz	Dz.	425	472	—
	Wert	—	196	—
Japan	Dz.	534	1489	—
	Wert	—	634	—
Statistische Nummer 639b. Galalith und ähnliche Stoffe.				
Einfuhr im ganzen	Dz.	**236**	**198**	—
	Wert	**94**	**79**	—
Davon aus:				—
Frankreich	Dz.	55	144	—
	Wert	—	58	—
Oesterreich-Ungarn	Dz.	170	17	—
	Wert	—	7	—
Ausfuhr im ganzen	Dz.	**5395**	**4730**	—
	Wert	**2180**	**1822**	—
Davon nach:				
Großbritannien	Dz.	556	555	—
	Wert	—	253	—

	Maßstab	1913	1912	1911
Oesterreich-Ungarn	Dz.	3941	3497	—
	Wert	—	1281	—
Statistische Nummer 640a. Films, unbelichtet oder belichtet aus Zellhorn oder ähnlichen Stoffen.				
Einfuhr im ganzen	Dz.	**2498**	**2390**	—
	Wert	**18 735**	**17 925**	—
Davon aus:				
Belgien	Dz.	—	13	—
	Wert	—	98	—
Dänemark	Dz.	66	80	—
	Wert	—	600	—
Frankreich	Dz.	906	567	—
	Wert	—	4253	—
Großbritannien	Dz.	1283	1521	—
	Wert	—	11 408	—
Italien	Dz.	115	93	—
	Wert	—	698	—
Oesterreich-Ungarn	Dz.	45	42	—
	Wert	—	315	—
Schweiz	Dz.	32	45	—
	Wert	—	338	—
Ausfuhr im ganzen	Dz.	**2798**	**1474**	—
	Wert	**14 940**	**7532**	—
Davon nach:				
Dänemark	Dz.	54	34	—
	Wert	—	339	—
Frankreich	Dz.	859	437	—
	Wert	—	2211	—
Großbritannien	Dz.	210	160	—
	Wert	—	807	—
Italien	Dz.	644	363	—
	Wert	—	1717	—
Oesterreich-Ungarn	Dz.	254	116	—
	Wert	—	797	—
Rußland	Dz.	229	83	—
	Wert	—	248	—
Schweiz	Dz.	44	55	—
	Wert	—	438	—
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	238	101	—
	Wert	—	471	—
Statistische Nummer 640b. Kämme, Knöpfe und andere Waren ganz oder teilweise aus Zellhorn.				
Einfuhr im ganzen	Dz.	**859**	**587**	—
	Wert	**687**	**470**	—
Davon aus:				
Frankreich	Dz.	147	112	
	Wert	—	90	
Oesterreich-Ungarn	Dz.	505	314	—
	Wert	—	251	—
Ausfuhr im ganzen	Dz.	**27 853**	**18 174**	—
	Wert	**21 297**	**13 779**	—
Davon nach:				
Belgien	Dz.	865	545	—
	Wert	—	423	—
Dänemark	Dz.	714	518	—
	Wert	—	432	—
Frankreich	Dz.	1656	1047	—
	Wert	—	944	—
Großbritannien	Dz.	6565	3827	—
	Wert	—	2448	
Italien	Dz.	1061	799	—
	Wert	—	660	
Niederlande	Dz.	1359	1108	—
	Wert	—	687	—
Norwegen	Dz.	544	352	—
	Wert	—	261	—
Oesterreich-Ungarn	Dz.	2030	934	—
	Wert	—	842	—
Rußland	Dz.	2835	1239	—
	Wert	—	991	—
Schweden	Dz.	840	667	—
	Wert	—	559	—
Schweiz	Dz.	865	734	—
	Wert	—	615	—
Spanien	Dz.	531	281	—
	Wert	—	252	—
Britisch-Indien	Dz.	493	450	—
	Wert	—	246	—
Niederländisch-Indien	Dz.	323	224	—
	Wert	—	176	—
Argentinien	Dz.	889	963	—
	Wert	—	567	—
Brasilien	Dz.	462	472	—
	Wert	—	293	—

	Maßstab	1913	1912	1911
Kanada	Dz.	286	193	--
	Wert	—	172	—
Chile	Dz.	314	225	—
	Wert	—	193	—
Mexiko	Dz.	313	345	—
	Wert		249	—
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	2607	1582	—
	Wert	—	1635	—
Australischer Bund	Dz.	330	190	—
	Wert	—	122	—
Statistische Nummer 253b Sprechmaschinenplatten, Sprechmaschinenwalzen.				
Einfuhr im ganzen	Dz.	**41**	**61**	**29**
	Wert	**18**	**27**	**13**
Davon aus:				
Frankreich	Dz.	15	12	10
	Wert	—	5	5
Großbritannien	Dz.	—	6	1
	Wert	—	3	1
Japan	Dz.	—		6
	Wert	—		3
Ausfuhr im ganzen	Dz.	**21 986**	**19 479**	**20 262**
	Wert	**8291**	**7983**	**9456**
Davon nach:				
Belgien	Dz.	277	341	412
	Wert	—	151	176
Bulgarien	Dz.	—	16	19
	Wert	—	6	7
Dänemark	Dz.	538	300	266
	Wert	—	123	101
Frankreich	Dz.	212	246	536
	Wert	-	186	345
Großbritannien	Dz.	8924	7235	5608
	Wert	—	2709	2475
Italien	Dz.	—	253	397
	Wert	—	88	131
Niederlande	Dz.	965	884	804
	Wert	—	344	362
Norwegen	Dz.	—	278	203
	Wert	—	103	78
Oesterreich-Ungarn	Dz.	501	713	1024
	Wert	—	212	363
Portugal	Dz.	—	186	147
	Wert	—	76	69
Rumänien	Dz.	—	240	272
	Wert	—	91	116
Rußland	Dz.	515	831	2234
	Wert	—	362	1005
Schweden	Dz.	872	697	551
	Wert	—	252	206
Schweiz	Dz.	803	782	795
	Wert	—	288	336
Serbien	Dz.	—	6	9
	Wert	—	2	4
Spanien	Dz.	—	418	37
	Wert	—	53	23
Türkei	Dz.	195	477	333
	Wert	—	216	127
Aegypten	Dz.	—	196	210
	Wert	—	98	96
Britisch-Südafrika	Dz.	—	74	70
	Wert	—	34	30
Japan	Dz.	278	471	174
	Wert	—	292	107
China	Dz.	—	72	45
	Wert	—	37	27
Hongkong	Dz.	—	1	14
	Wert	—	1	6
Britisch-Indien	Dz.	—	276	256
	Wert	—	98	140
Britisch-Malakka	Dz.	—	57	88
	Wert	—	25	44
Ceylon	Dz.	—	32	42
	Wert	—	19	24
Niederländisch-Indien	Dz.	149	337	228
	Wert	—	160	133
Philippinen	Dz.	—	14	26
	Wert	—	5	10
Siam	Dz.	—	11	41
	Wert	—	6	25
Argentinien	Dz.	3276	1662	2052
	Wert	—	717	858
Bolivien	Dz.	—	10	7
	Wert	—	5	4

	Maßstab	1913	1912	1911
Brasilien	Dz.	760	1160	2745
	Wert	—	649	1720
Britisch-Amerika	Dz.	—	5	7
	Wert	—	2	4
Chile	Dz.	—	86	59
	Wert	—	43	32
Kuba	Dz.	—	16	9
	Wert	—	9	5
Ecuador	Dz.	—	15	6
	Wert	—	8	3
Mexiko	Dz.	—	61	32
	Wert	—	28	20
Peru	Dz.	—	44	25
	Wert	—	28	8
Uruguay	Dz.	301	190	65
	Wert	—	82	31
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	—	106	105
	Wert	—	42	52
Australischer Bund	Dz.	483	491	82
	Wert	—	212	34
Zellulose.				
Statistische Nummer 650b. Halbzeug (Halbstoff zur Papier- und Pappenbereitung), breiartig oder in fester Form, auch gebleicht oder gefärbt oder mit mineralischen Stoffen, Leim usw. versetzt, chemisch bereiteter Holzstoff (Zellstoff, Zellulose); Stroh-, Esparto- und anderer Faserstoff.				
Einfuhr im ganzen	Dz.	**513196**	**486998**	**472801**
	Wert	**8945**	**8486**	**8013**
Davon aus:				
Frankreich	Dz.	—	3804	3730
	Wert	—	76	75
Niederlande	Dz.	—	4366	2427
	Wert	—	83	44
Norwegen	Dz.	25 189	30 858	25 464
	Wert	—	524	407
Oesterreich-Ungarn	Dz.	127295	71 953	93 162
	Wert	—	1367	1724
Rußland	Dz.	5446	8715	4556
	Wert	—	148	75
Schweden	Dz.	260325	275991	265593
	Wert	—	4692	4382
Finland	Dz.	71 850	72 178	63 178
	Wert	—	1227	1011
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	7545	8680	9490
	Wert	—	182	199
Ausfuhr im ganzen	Dz.	**1794 636**	**1757 588**	**1659 082**
	Wert	**35 236**	**32 335**	**31 193**
Davon nach:				
Belgien	Dz.	102320	100157	115981
	Wert	—	1778	2130
Dänemark	Dz.	—	1408	1308
	Wert	—	37	34
Finland	Dz.	—	400	1321
	Wert	—	13	41
Frankreich	Dz.	410139	398745	373707
	Wert	—	7853	7645
Großbritannien	Dz.	362975	326113	290138
	Wert	—	5231	4542
Italien	Dz.	236006	210408	200710
	Wert	—	3926	3784
Niederlande	Dz.	95 029	69 361	68 011
	Wert	—	1258	1274
Norwegen	Dz.	—	1331	515
	Wert	—	27	15
Oesterreich-Ungarn	Dz.	24 024	35 692	34 691
	Wert	—	727	750
Portugal	Dz.	9254	4645	6794
	Wert	—	103	152
Rußland	Dz.	18 345	14 977	16 460
	Wert	—	500	572
Schweden	Dz.	12 619	7791	6981
	Wert	—	196	175
Schweiz	Dz.	56 357	39 607	29 285
	Wert	—	851	617
Spanien	Dz.	71 264	69 767	74 237
	Wert	—	1347	1400
Britisch-Indien	Dz.	—	701	2006
	Wert	—	15	43
Japan	Dz.	—	2720	5291
	Wert	—	54	106
Argentinien	Dz.	30 092	39 221	18 654
	Wert	—	833	455

	Maßstab	1913	1912	1911
Chile	Dz.	—	1236	221
	Wert	—	20	4
Mexiko	Dz.	—	12	7097
	Wert	—	1	169
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	352468	432336	403913
	Wert	—	7539	7235
Wachstuch.				
Statistische Nummer 504. Wachstuch.				
Einfuhr im ganzen	Dz.	**2698**	**2550**	**2269**
	Wert	**637**	**602**	**545**
Davon aus:				
Belgien	Dz.	—	18	12
	Wert	—	3	3
Frankreich	Dz.	—	97	73
	Wert	—	26	20

(Fortsetzung folgt.)

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12r. D. 28 318. Verfahren zur Abscheidung eines pechähnlichen Stoffes, der zur Herstellung säure-, alkali- und hitzebeständiger sowie stark isolierender Farben o. dgl. geeignet ist. George Llewellyn Davies u. Walter Edwin Windsor-Richards, London. 5. II. 13.

22g. E. 19 443. Verfahren zur Herstellung von Imprägnierungs-, Farbenbinde-, Anstrich- und Anstrichzusatzmitteln. Dr. Rudolf Eberhard, München. 2. XII. 12.

39b. B. 71 483. Verfahren zur Behandlung von synthetischen, durch Polymerisation von Butadien und seinen Homologen erhältlichen kautschukartigen Substanzen. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 15. IV. 13.

39b. H. 56 604 Verfahren, dem synthetischen Kautschuk die elastischen und nervigen Eigenschaften des natürlichen Produkts zu geben. Arthur Heinemann, London. 18. I. 12.

22h. C. 24 015. Verfahren zur Erzielung polymerisierter heller Oele durch Erhitzung unter Ausschluß der Luft. Court & Baur, G. m. b. H., Köln-Ehrenfeld. 27. X. 13.

22h. E. 16 320. Verfahren zur Herstellung von Lösungen aus azetonlöslicher Azetylzellulose. Dr. A. Eichengrün, Berlin. 21. XI. 10. (Oesterreich 10. I. 10).

38h. L. 41 065. Verfahren zur Verhinderung der Trockenfäule des Holzes. Wilhelm Liehty, Neustadt a. d. Haardt. 19. XII. 13.

39b. P. 31 636. Verfahren zur Herstellung eines künstlichen Materials aus Korkklein. Portolac, Holzmasse, G. m. b. H., Wien. 8. X. 13. (Oesterreich 5. VI. 13).

Erteilungen:

12o. 274 201. Verfahren zur Darstellung von 1,3-Butylenglykol Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln. 17. III. 12.

12o. 274 202. Verfahren zur Darstellung von Essigestern des Amylalkohols und seiner Homologen. Dr. Felix Kaufler, Brückl, Kärnten. 29. I. 13.

12o. 274 348. Verfahren zur Darstellung von zur Ueberführung in Kautschuk oder kautschukartige Massen geeigneten Kohlenwasserstoffen; Zus. z. Pat. 249 947. Dr. Kurt Gottlob, Vohwinkel b. Elberfeld. 14. IV. 12. (Oesterreich 17. V. 11).

22g. 274 657. Verfahren zur Herstellung von Imprägnierungs-, Farbenbinde-, Anstrich- und Anstrichzusatzmitteln, insbesondere gegen Rostbildung; Zus. z. Pat. 274 036. Dr. Rudolf Eberhard, München. 3. XII. 12.

29b. 274 550. Verfahren zur Herstellung von Fäden, Films oder Platten. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld. 14. IV. 12.

29b. 274 644. Verfahren, um Bastfasern, wie Jute usw., wollig und glänzend zu machen; Zus. z. Pat. 271 731. Leon de Wolf-Wante, St. Nicolas, Waes. 24. XII. 11.

29b. 274 645. Verfahren, um Bastfasern, wie Jute usw., wollig und glänzend zu machen; Zus. z. Pat. 271 731. Leon de Wolf-Wante, St. Nicolas, Waes. 8. IX. 12.

29b. 274 658. Verfahren zur Herstellung von Lösungsflüssigkeit für Zellulose. Max Wassermann, Kalk-Köln. 10. I. 13.

38h. 274 662. Verfahren zum Konservieren von Holz. Wilhelm Lichty, Neustadt a. Haardt. 23. VII. 13.

39a. 274 554. Verfahren zur Herstellung von Schläuchen aus einer Masse von Leim, Glyzerin und pulverförmigen Stoffen. K. Albin Gärtner u. K. August Nestler, Wiesa i. Sachsen. 12. XI. 12.

Gebrauchsmuster.

39a. 600 082. Vorrichtung zum Befestigen künstlicher Perlen. Friedrich Szié, Düsseldorf. 3. IV. 14.

39b. 600 333. Künstliches Leder. Vittorio Vollmann Tabacchi, Rom. 4. III. 14.

28a. 600 795. Walkvorrichtung für imprägniertes Leder. Wilhelm Baden, Grohn b. Vegesack. 3. IV. 14.

38a. 600 849. Vorrichtung zur Benzinrückgewinnung an Tauchapparaten für nahtlose Gummiwaren. Robert Müller, Berg.-Gladbach. 22. IX. 13.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Plinkau i. B.), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Spandau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Frankfurt a. M.), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. **Richard Escales** (München).

1. Juni 1914 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.–, Ausl. M. 22.–, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redakt. an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bez. sow. für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW 2, Paul Heyse-Str. 26. | 4. Jahrgang Nr. 11

Die Herstellung der Dauerwäsche und ihrer Rohmaterialien.

Von Johann Arns in Düsseldorf.

Ende der 70er Jahre wurde von Frankreich als Neuheit eine abwaschbare Wäsche aus Zelluloid nach Deutschland eingeführt, von welcher die Fabrikanten hofften, daß sie die Leinenwäsche verdrängen sollte. Wenn diese Hoffnung auch nicht voll und ganz erfüllt wurde, so hat sich dieses Fabrikat, (welches schon seit den 80er Jahren auch in Deutschland in großen Mengen hergestellt wird), doch nach langen Kämpfen heute zu einem Artikel aufgeschwungen, der den Rohzelluloid-Fabriken ein großes Absatzgebiet für ihre Rohware sichert, und im Handel und Export Deutschlands eine große Rolle spielt. Allerdings hat die Entwicklung dieser Wäsche-Industrie zu ihrer heutigen Vollkommenheit und Größe zirka 30 Jahre gedauert; es erklärt sich diese lange Zeit, wenn man bedenkt, daß vor 25 bis 30 Jahren in den Schichten der Handwerker und Arbeiter, die jetzt die hauptsächlichsten Verbraucher von Dauerwäsche sind, die gestärkte Leinenwäsche derart eingeführt war, daß man in Fachkreisen allgemein annahm, die letztere sei nie zu verdrängen, obgleich das Tragen derselben sehr teuer und für die damaligen Zeiten ein unerhörter Luxus war. Erst die stetig sich bessernde soziale Lage des Handwerker- und Mittelstandes und die damit wachsenden Ansprüche eröffneten der Wäsche-Industrie ihre gegebenen Absatzgebiete; die Dauerwäsche wiederum kam durch Billigkeit und schönes Aussehen allen und jeden Wünschen ihrer Käufer entgegen.

Natürlich ist es nicht mehr die Wäsche, welche unter dem Namen „Linge americain" vor 30 Jahren in den Handel kam, die heute den Markt behauptet, nein, auch der Artikel selbst erfuhr große Veränderungen und Verbesserungen. Die erste Wäsche hatte den großen Nachteil des Abblätterns der Zelluloidschicht; die Farbe war mehr gelb wie weiß und ein penetranter Kampfergeruch verhinderte fast jeden Verkauf. Ein kleiner Schritt vorwärts bedeutete die sogenannte Universal-Wäsche, welche aus purem Zelluloid hergestellt wurde. Infolge der bald entstehenden großen Konkurrenz gingen die Fabrikanten dazu über, diese Wäsche in dünneren Stärken herzustellen, wodurch dieselbe sowohl an Aussehen wie an Dauerhaftigkeit verlor. Die ausgestanzten Knopflöcher rissen daher nur zu leicht aus; dieses wurde dann durch ein Auskleiden mit Metallösen verhindert. Auch dieser Universal-Wäsche war keine lange Lebensdauer beschieden; viele kleine Fabriken stellten ihre Betriebe ein; nur drei Fabriken in Deutschland, die das Roh-Zelluloid selbst fabrizierten, vertrieben die Universal-Wäsche weiter, fortwährend nach Verbesserungen forschend. Anfangs der 90er Jahre griffen die vorurteilsfreien Engländer den Artikel kräftig auf und bald erfreute sich dort die Zelluloid-Wäsche unter dem Namen „Waterproof-Linnen" allgemeiner Beliebtheit. Diese mit Zelluloid überzogene Leinenwäsche wurde bald ein großer Export-Artikel auch für die deutschen Fabriken. Erst mehrere Jahre später wurde für den deutschen Markt die sogenannte Dauerwäsche herausgebracht und war es besonders die bunte Zephirwäsche, welche sich bald einbürgerte und der Dauerwäsche den Weg zur Beherrschung des deutschen Marktes bahnte. Es entstanden bald mehrere neue Wäschefabriken, auch viele der seit langen Jahren bestehenden Zelluloidwaren-Fabriken nahmen nunmehr die Fabrikation der Dauerwäsche auf. Der übergroßen Konkurrenz folgte selbstredend die Preisschleuderei, welcher aber erfreulicher Weise bald durch die Gründung einer Konvention ein Ende bereitet wurde.

In letzter Zeit wurden auch die verschiedensten Abarten von Dauerwäsche (sogenannte imprägnierte, abwaschbare Wäsche) auf den Markt geworfen, die vergebens der Zelluloid-Dauerwäsche Konkurrenz zu machen versuchten. Von vorneherein kann man behaupten, daß imprägnierte Wäsche absolut den Namen Dauerwäsche nicht verdient; nach einigem Tragen löst sich die dünne Schicht ab und ist dann ein kaltes Abwaschen ganz unmöglich. Trotzdem soll es in dieser Abhandlung nicht unterlassen werden, auch die Art dieser Herstellung zu streifen; ein näheres Eingehen darauf wäre zwecklos.

In nachfolgendem Artikel sollen nun die beiden Arten Zelluloidwäsche, die sich im Handel befinden, sowie ihre Herstellung und die der dazu verwendeten Rohmaterialien eingehend beschrieben werden. Die Herstellung des Rohzelluloids, wie es die Wäschefabrikation erfordert, soll ebenfalls ausführlich behandelt werden.

Nach dem Gang der Herstellung kann man zwei Hauptarten der Wäsche unterscheiden, und soll die

bessere Art „gepreßte Wäsche" genannt werden, während die am meisten fabrizierte die „gestanzte Wäsche" ist.

A. Gepreßte Wäsche.

Das für diese Wäsche benötigte Zelluloid muß verschiedene besondere Eigenschaften besitzen. Es soll geschmeidig, dabei aber nicht weich, noch brüchig sein; es darf sich nicht werfen, muß schneeweiß und vollständig ohne Fremdkörper oder Flecken sein; besonders wird auf eine tadellose weiße Farbe Wert gelegt; die Wäsche kann noch so gut gearbeitet sein, eine schlechte Farbe macht die Ware unansehnlich und schwer verkäuflich. Lange soll der Rohstoff auch nicht lagern, da die Farbe immerhin etwas vergilbt; auch sammeln sich dann leicht Lagerhüter an, die mit frischen Stoffen durcheinander verarbeitet, leicht verschiedene Farben auftreten lassen. Ein Sortieren nach Farben ist sehr schwierig und dazu nur mit großen Verlusten und vielen Arbeitslöhnen möglich. Daher kommt es auch, daß oft in einem einzigen Dutzend Kragen, Manschetten etc. drei oder vier verschiedene Farben auftreten, die selbstverständlich Anlaß zu großen, aber berechtigten Reklamationen geben.

Grundbedingung für eine tadellose Farbe, überhaupt für ein klares, gutes Zelluloid ist eine reine, schneeweiße Nitrozellulose, welche gut gebleicht und vollständig entsäuert ist. Verschiedene Fabriken geben der Nitrozellulose, die für Wäsche-Rohstoff bestimmt ist, eine doppelte Bleiche. Auf 100 kg Nitrozellulose gibt man 40 kg Zinkweiß (Marke Grünsiegel I°), ferner um den gelben Stich zu entfernen 40 g Ultramarinblau und 4 g Rotlack. Diese Zusätze variieren um Kleinigkeiten je nachdem die Wäschefabrik die Farbe wünscht. Dieser Mischung setzt man je nach der Löslichkeit der Nitrozellulose 25—30 kg Kampfer zu; ferner 5—10 kg Rizinusöl, welches die Eigenschaft besitzt, das Zelluloid für Wäsche besonders geschmeidig zu machen. Dieser Gesamtmischung werden dann in der Knetmaschine 70—80 kg 95%iger Alkohol beigemengt, und nachher auf großen Stahlwalzen weiter verarbeitet. (Seit der letzten Kampferhauße wird anstatt Kampfer vielfach ein Ersatzprodukt verwandt, das unter dem Namen Manol von den chem. Fabriken, vormals Weiler-ter-Meer, in den Handel gebracht wird.)

Das Walzen des weißen Zelluloids erfordert besondere Vorsicht und eine erfahrene Hand, da der Stoff immer eine richtige Härte haben muß, um sich gut hobeln zu lassen und um ein gleichbleibendes Maß der geschnittenen Bogen zu halten. Letzteres ist bei Wäschestoff besonders schwierig, da doch immer zwei Bogen zusammengeklebt werden müssen, also ein Fehler sowohl in Stärke als in Größe doppelt auftritt. Das Auswalzen der Platten muß sehr behutsam geschehen, letztere müssen ganz gleichmäßig und glatt sein. Gut ist es, den Zelluloidblock, bevor er in die Kochpresse kommt, ganz herumzulegen, da gewöhnlich die zuletzt gewalzten Platten trockener und härter sind als die vorherigen. Kommen diese nun unten in die Presse, so geben sie dem Block eine gute Unterlage einerseits, andererseits haben die harten Platten auf das Hobeln weniger Einfluß, da jeder Block sich nach unten hin bedeutend besser hobeln läßt.

Bei Wäscheweiß muß der Block länger wie jedes andere Zelluloid bei einer Hitze von 75° gekocht werden; 9 Stunden Kochzeit bei 250 Atm. Druck sind erforderlich, um dem Block die nötige Homogenität zu geben. Dieser 9-stündigen Kochzeit folgen mindestens 7—8 Stunden vollständige Abkühlung unter demselben Druck; alsdann kann man den Block beruhigt schneiden, ohne besondere Verluste an Abfällen zu erleiden. Letztere werden mit Ausnahme der oberen Abschnitte des Blockes sofort von der Hobelmaschine wieder den Walzen zugeführt; dadurch spart man an Alkohol und Arbeit. Auch hat die Erfahrung gelehrt, daß sich ein Stoff, mit solchen Abfällen vermischt, nach jeder Richtung hin besser verarbeitet.

Das Hobeln geschieht auf sogenannten Schlepphobeln, welche der Eisenindustrie entlehnt sind; man unterscheidet jedoch zwischen automatischen Hobelmaschinen und solchen die von der Hand eingestellt werden. Die ersteren ergeben natürlich bedeutend gleichmäßigere Zelluloid-Folien.

Die Stärke der Blätter richtet sich selbstverständlich nach der Stärke der gewünschten Wäsche und wird bei jedem einzelnen Auftrag der Rohstoffabrik vom Wäschefabrikanten vorgeschrieben. — Durch die außergewöhnliche Beschwerung des Wäschestoffes trocknet dieser selbstredend weniger ein, wie irgend ein anderes Zelluloid und hat man sich natürlich beim Feststellen des Schneidemaßes danach zu richten. Man rechnet auf 7—8% des Eintrocknens bezw. des Einlaufens der Zelluloidblätter. Dieser Prozentsatz ist beim Hobeln zu berücksichtigen und erhält man dann die richtige gewünschte Stärke. Um ein Werfen der Wäsche zu verhindern, muß das Zelluloid gut ausgetrocknet sein. Das Trocknen selbst erfolgt in Trockenkammern, die auf zirka 50° erwärmt sind. Die Trockenzeit für Blätter von $^1/_{10}$ mm Stärke beträgt 24 Stunden, so daß also bei Blättern von 1 mm 10mal 24 Stunden Trockenzeit erforderlich sind. Während dieser Trocknung haben sich namentlich bei dünneren Stärken in der Regel die Ränder umgebogen; das macht ein sofortiges Glätten natürlich unmöglich. Um das Material dann glatt zu strecken, rollt man einen Bogen fest in sich auf, immer darauf bedacht die Ränder nach außen zu biegen, rollt einen zweiten Bogen darüber und immer so weiter bis man eine Rolle von ungefähr 10 cm Durchmesser erhält. Diese letztere Arbeit wird von Mädchen sehr schnell ausgeführt. Hat man nun eine Anzahl solcher Rollen fertig, so stapelt man sie zu 4 und 4 nebeneinander und übereinander mit Zwischenlage von Brettern bis man ungefähr eine Höhe von 1 m erreicht hat. Das oberste Brett dieses Stapels beschwert man möglichst stark, am besten mit Eisengewicht, und läßt denselben über Nacht stehen. Am andern Morgen werden nun die Rollen abgewickelt, sind dann ganz glatt und zur weiteren Verarbeitung fertig. Sie werden dann zwischen polierten Nickelblechen in der Glanzpresse geglättet unter einem Druck von 250 Atm. bei 65° Hitze. Die Glanzpresse ist eine einfache Registerpresse von 10—12 anheizbaren Platten. Diese Platten besitzen kleine Termometer behufs Kontrolle der Hitze. Eine größere Hitze ist weder ratsam noch nötig, da erstens die Hitze der Farbe immerhin schadet, zweitens das Glätten immer nur ein Zwischenprodukt und keine Fertigware liefern soll. Die Bogen gelangen nun, nachdem die Ränder beschnitten sind, in die Wäschefabrik, wo alsdann mit der eigentlichen Herstellung der gepreßten Wäsche erst begonnen wird.

Die gepreßte Wäsche, in Qualität wie im Aussehen wohl die beste, ist hauptsächlich und in sehr großem Maßstabe in England und Deutschland im Handel und wird von zwei großen deutschen, einer französischen und einer engl. Fabrik erzeugt. Das Hauptmerkmal dieser Wäsche besteht in den umgebogenen Kanten, welche die Ränder vollständig glätten und denselben ein gediegeneres und stärkeres Aussehen geben. Deshalb kann im allgemeinen hierzu dünneres Zelluloid verarbeitet werden, wie bei der gestanzten Wäsche; die Stärke schwankt zwischen $^3/_{10}$ und $^6/_{10}$ mm. Kinderkragen, sog. Matrosenkragen sind ungefähr $^3/_{10}$—$3^1/_2/_{10}$ stark, Umlege-Doppelkragen und Vorhemden $3^1/_2$—$4^1/_2/_{10}$, Stehkragen und Manschetten $^5/_{10}$—$^6/_{10}$ mm. Soll nach einem Leinenkragen ein neues Muster angefertigt wer-

den, so breitet man auf Pappe den Musterkragen aus und umfährt ihn mit spitzem Bleistift; die so gezeichnete Pappe wird ausgeschnitten und die Schablone ist fertig. Letztere legt man auf einen Zelluloidbogen und schneidet das Zelluloid aber möglichst 1—1½ mm länger und breiter aus, weil das Roh-Zelluloid bei der späteren Verarbeitung um soviel einläuft. Man fertigt dann eine zweite Schablone an, die in ihrem ganzen Umfange 5—6 mm länger und breiter ist als die erste. Hiernach schneidet man ebenfalls ein Zelluloidblatt aus und nach der ersten Schablone ein Leinenstück. Jetzt klebt man diese Teile auf folgende Art zusammen: auf eine Messingplatte von zirka 2 mm dick legt man das größere Zelluloidblatt, dann darauf das vorher in ein Lösungsmittel (von Azeton und Kampfer) getauchte und ausgepreßte Leinenblatt, so daß das untere größere Zelluloidblatt überall gleichviel übersteht. Das kleinere Zelluloidblatt benutzt man dann zur Bedeckung des Leinenblattes. Ueber die ganze Lage wird dann wiederum ein Messingblech gelegt. Dann kommt das Muster in eine Exzenter- oder hydrauliche Presse, welche schwach angewärmt und unter hohem Druck geschlossen wird. Es ist darauf besonders zu achten, daß der Druck nicht plötzlich, sondern allmählich aufgelassen wird, um Falten und Ungleichmäßigkeiten des Wäschestückes zu verhindern. Die Presse wird dann nach 10 Minuten geöffnet und das gepreßte Wäschestück wieder herausgenommen. Nachdem nun die Kragenecken etwas eingeschnitten sind, werden die überstehenden Kanten mit einem flachen, glatten, warmen Eisen umgelegt, worauf man schnell mit einem kalten, schweren Eisen scharf nachdrückt und dann erkalten läßt. Diese Arbeit erfordert große Geschicklichkeit. Alsdann folgt das Fertigkaschieren unter starkem Druck und hoher Temperatur. Durch das hierauf folgende Trocknen wirft sich das Stück und wird deshalb unter warmen und später unter kalten Eisenplatten gestreckt, geschliffen, im Kalander mit Leinenpressung versehen, gebogen, verputzt und das oder die Muster sind fertig.

Hat das neue Muster nun Anklang gefunden, so sind die Schablonen für die verschiedenen Größen herzustellen. Die Größen der Kinderkragen schwanken zwischen 28" bis 36", dann Damenkragen zwischen 32" bis 38" und Herrenkragen zwischen 37" bis 48". Bei den letzteren kommen auch Abnormitäten von 48" bis 55" vor, für die man selbstredend mit Rücksicht auf ihre Seltenheit keine Stanzmesser und Formen anfertigen läßt. Um die Kunden jedoch zu befriedigen, werden auch solche Extraausführungen hergestellt und sind zu diesem Zwecke immer einige geschickte Leute zu beschäftigen, die gleichzeitig neue Muster herstellen. Nach den Schablonen sind die Stanzmesser sowie die nötigen Formen zu bestellen. Die Messer sind aus prima Stahl zu fertigen, müssen sich nach ihrer stumpfen Seite hin etwas konisch erweitern, haben eine Höhe von 5—6 cm und eine Wandstärke an ihrer stumpfen Seite von 7—10 mm. Das sie überall gleich hoch und (auf beiden Seiten) oben und unten ganz glatt sein müssen, bedarf keiner weiteren Ausführung. Die Schneideseite der Messer muß natürlich haarscharf sein. Das Ausstanzen besorgt ein sehr erfahrener, älterer Arbeiter, da es hier namentlich darauf ankommt, den Zelluloidbogen bis zum Aeußersten auszunützen. Durch geschicktes Abmessen und Verteilen kann viel Material gespart werden. Oft ist es angebracht, verschiedene Größen und Fassons nebeneinander auszuschneiden und muß hier immer wieder nach praktischen Einteilungen gesucht werden. Je nach der Stärke kann man 8—15 Bogen auf einmal ausstanzen; es kommt aber sehr darauf an, die Bogen ganz genau aufeinander zu legen. Um ein Verschieben derselben ganz zu verhindern, benutzt man Schraubzwingen, sog. Flügelschrauben, womit man die Bogen an zwei Breitseiten zusammengeschraubt. Zum Stanzen benutzt man eine sog. automatische Exzenter-Presse, auf deren Tisch eine Stanzplatte, 1—2 cm dick, aus sog. Stanz-Zelluloid hergestellt, gelegt wird. Dieses Stanz-Zelluloid wird aus Abfällen hergestellt und von jeder Zelluloidfabrik geliefert. Eine derartige Platte schont die Messer, ist billig im Gebrauch und kann, falls sie stark abgenutzt ist, immer aufgefrischt werden. In diesem Falle bestreicht man die Platte mit einer dicken Lösung von Zelluloid-Abfällen und läßt sie dann eintrocknen; dies wiederholt man solange, bis von den Einschnitten nichts mehr zusehen ist. Alsdann glättet man die Platte in einer Registerpresse.

Vor dem Ausstanzen der Wäscheteile hat der Arbeiter den Kopf der Exzenter-Presse genau einzustellen mittels Stellschrauben. Dann schiebt er Stanzplatte, Zelluloidblätter und Stanzmesser in die Presse und drückt auf ein Pedal, wodurch die Maschine eingeschaltet wird. Um Unfälle zu verhüten, sind zwei Sperrklinken so anzuordnen, daß der Arbeiter diese mit beiden Händen unter dem Tische ausgelöst festhalten muß, um die Maschine einrücken zu können; ein Loslassen eines der Klinken muß die Maschine sofort stillsetzen. Ist der Arbeitsgang beendet, so werden die ausgestanzten Stücke sofort aus dem Messer entfernt und die entstandenen Abfälle sorgfältig abgeschnitten und aufbewahrt. (Die Abfälle sind für die Rohzelluloidfabriken sehr wertvoll.) Eine Stanze liefert pro Tag einige Hundert Dtzd. Kragen. Akkordlohn ist hier nicht zu empfehlen; es ist dies eine Vertrauensarbeit. Der Einlagestoff, zu welchem gewöhnlich gebleichter Nessel oder Chiffon benutzt wird, muß auf die gleiche Art ausgestanzt werden, wie das Zelluloid selbst. Zu Dutzenden abgezählt und mit einem Laufzettel versehen, wandern die Stücke in die Kleberei; hier wird der Stoff mit Kampfer-Spiritus angefeuchtet und gut ausgepreßt; dies geschieht durch Pressen oder Mangeln in Gummiwalzen. Um ein Verdunsten zu verhindern, werden die Leinenblätter möglichst glatt und fest aufeinandergelegt. Man hat versucht, die Zelluloidplatten einseitig anzufeuchten, jedoch warfen sich diese, so daß es sehr schwierig war, die Blätter exakt zu legen.

Frauen legen nun die einzelnen Platten in folgender Reihenfolge aufeinander: zuerst ein rechteckiges Messingblech von 2 mm Stärke, darauf das größere Zelluloidblatt, hernach das Leinenblatt so, daß der Rand des untenliegenden Zelluloidblattes überall gleichmäßig zirka 5—6 mm übersteht; das kleinere Zelluloidblatt muß dann das Leinen genau bedecken. Nun kommt wieder ein Messingblech. Die nun folgende Lage, der Reihenfolge nach genau wie die erste zusammengelegt, muß möglichst genau über die untere Lage liegen. Dieses erreicht man durch sogenannte Anlegemarken, welche in die unterste Schicht eingelegt und vor dem Pressen wieder entfernt werden. Diese Marken bestehen aus kleinen Zelluloidstreifen, welche die Messingbleche überragen und anzeigen, wo die Zelluloidblätter angelegt sind. 10—15 solcher Lagen ergeben ein Paket, welches nun in eine Presse (Kniehebel- oder hydr. Presse) gebracht wird. Hier verbleiben sie zirka 10 Minuten unter Druck.

Nun erfolgt das Umlegen der Kanten in der schon vorhin beschriebenen Art und Weise. Das Ankleben der Ränder geschieht wieder zwischen Messingplatten, jedoch ist der Druck entsprechend höher und die Presse muß angeheizt werden. Diese letzten beiden Arbeitsstadien können auch in einem Gange ausgeführt werden und zwar benötigt man hierzu Formen (Messing oder Stahl), welche angehitzt werden, in welche der Kragen schnell eingedrückt, in kleinen hydraulischen Pressen (25 Atm.) gepreßt und gleichzeitig gekühlt wird. Die Anschaffungskosten sind in letzterem Falle nicht unbedeutend, amortisieren sich aber schon in kurzer Zeit durch große Ersparnisse an Arbeitslohn.

(Fortsetzung folgt.)

Das Färben von Natur- und Kunst-Kautschuk.

Von Dr. Rudolf Ditmar, (staatlich autorisiertes Kautschuklaboratorium, Graz.) (Schluß.)

Es sollen zuerst die anorganischen Färbemittel besprochen werden, welche diesen Anforderungen genügen. Im allgemeinen werden Kautschukartikel rot und schwarz gefärbt, eine Ausnahme macht bloß der Zahnhartgummi, der heute in zahlreichen Farbennuancen, ja sogar in Silberfarbe hergestellt wird. Er wird neben weiß, rosa, rot, anämischrot, schwarz, braun auch in oliv verlangt und in diesen Farben von der Firma Traun & Söhne in Hamburg und andern hergestellt. Aber auch gelben, braunen und grünen Weichgummi kann man durch Färben mit anorganischen Farbstoffen darstellen. Zum Färben in Weiß mischt man in die Gummimischung Zinkweiß und Lithopone, als Aufhellungsmittel der Mischung benutzt man Magnesia, Kreide, Schwerspat, Kalk, Gips und Kaolin. Das Färben in Gelb geschieht durch Zusatz von Schwefelkadmium und Ocker. Rot wird fast ausschließlich durch Goldschwefel und Zinnober hervorgebracht. Manchmal verwendet man auch Eisenoxyd. Zur Erzielung von Braunfärbung verwendet man dunkles Eisenoxyd, gemischt mit Manganoxyd. Grün wird durch Chromgrün erzeugt, ferner durch Grünerde (Ferrosilikat); alle grünen Kupferfarben hingegen sind für die Kautschukfärberei in der Masse unbrauchbar. Für Blau wendet man Kobaltblau und Ultramarin an. Für Schwarzfärbungen verwendet man in der Masse Bleiglätte. Durch den Vulkanisationsprozeß bildet sich Bleisulfid, welches der Ware einen schwarzen Ton gibt. Außerdem verwendet man für Schwarzfärbung auch feinen schwarzen Ruß (Nigramin). Das teuere Uranschwarz kommt nur für ganz bestimmte Mischungen in Betracht. Die Traunschen Silberfarben (Golddust) in Hartgummiartikeln werden durch einen Zusatz von ungefähr 7% Aluminiumpulver in die Gummimischung erzeugt.

Mit diesen wenigen Farbennuancen sind wir zu Ende. Andere Färbungen konnte man bisher nur wenige erzielen, weil die organischen Farbstoffe bisher nicht in Betracht kamen, da sie die Vulkanisation nicht auszuhalten schienen.

Nur einige wenige Beizenfarbstoffe wurden in der Gummiindustrie bisher zum Färben in der Masse verwendet. So gibt Henry C. Pearson in seinem Werke „Crude Rubber and Compounding Ingredients" (Neu-York und London 1899) auf Seite 197—198 die Herstellung einiger Beizenfarbstoffe für die Kautschukfärberei an, welche Frankenhausen ausgearbeitet hat. Frankenhausen unterscheidet nämlich zwei Arten von Gummibeizenfarbstoffen und zwar: solche, die aus sauren Anilinfarben und solche, die aus basischen Farbstoffen gewonnen werden. Erstere erhält man durch Umwandlung der sauren oder schwefelhaltigen Anilinfarben in zusammengesetzte Körper, wie Barium-Aluminium, Calcium-Aluminium, Barium-Chrom oder Calcium-Chromfarben. Als Anilinfarben eignen sich am besten für die Herstellung dieser Farbkörper die Azo- oder Diazokörper. Aus Letzteren stellt Frankenhausen seine Farbstoffe in folgender Weise her:

50 Pfund Orange II oder irgend einen anderen passenden Azo- oder Diazokörper und 112 Pfund kristallinische Soda werden in 100 Gallonen Wasser bei 170° Fahrenheit gelöst, dann fällt man die Lösung mit 150 Pfund Bariumchlorid und läßt den Niederschlag 1/2 Stunde kochen. Hierauf wird der Niederschlag absitzen gelassen und mehrmals mit frischem Wasser gewaschen. Hierauf wird noch eine Lösung von 40 Pfund Aluminiumsulfat hinzugefügt (in kleinen Absätzen), worauf sich ein glänzender, flockiger, beständiger, zusammengesetzter Körper abscheidet, welcher nach erfolgtem Abfiltrieren, Trocknen und Pulvern gleich mit der Gummiknetmasse vermischt werden kann. Natürlich kann man diesen Herstellungsprozeß in verschiedener Weise durchführen und allerlei Variationen vornehmen. Die Hauptsache bleibt in jedem Falle die Umwandlung des Anilinfarbstoffes in einen der obengenannten zusammengesetzten Körper. Was die vorerwähnten Mischungsverhältnisse betrifft, so müssen dieselben natürlich nach dem Molekulargewichte und der Reinheit der Handelsware geregelt werden; auch ist zu berücksichtigen, was für spezielle Eigenschaften von dem so gewonnenen Farbkörper verlangt werden und zu welchem Zwecke er dienen soll. Die Farbkörper, die aus sauren Oxy-Ketonkörpern und aus der Mehrzahl der natürlichen Farbstoffe gewonnen werden, sind für genannten Zweck nicht geeignet, denn sie geben indifferente dunkle Schattierungen.

Frankenhausen fand, daß sich eine große Anzahl zusammengesetzter Farbstoffe, welche sich von basischen Farbstoffen ableiten, gleichfalls zum Färben von Gummiartikeln eignen, obwohl viele darunter nicht absolut beständig gegen Licht, Säuren und Alkalien sind. Zur Herstellung eines vollkommen entsprechenden zusammengesetzten Farbkörpers aus dieser Klasse Farbstoffe eignen sich am besten Gerbsäure und Antimon in Verbindung mit Aluminium und Barium.

Folgendes Mischungsverhältnis gibt ein gutes Resultat:

Natriumkarbonat . .	128 Pfund
Bariumchlorid . . .	110 „
Thioflavine	25 „
Gerbsäure	20 „
Natriumacetat . . .	20 „
Aluminium	100 „

Diese Farben können noch tiefer und beständiger erhalten werden, wenn man eine geringe Menge von Kalium-Antimontartrat hinzufügt. Das Verhältnis von Gerbsäure, Natriumacetat und Brechweinstein bei obengenanntem Prozeß variiert beträchtlich bei den verschiedenen basischen Farbstoffen; diese Abweichungen stehen im Verhältnis zur Verschiedenheit des Atomgewichtes und zur technischen Reinheit der basischen Farbstoffe.

Ein interessantes Patent nahm Lucien Eilertsen in Paris unter dem Titel „Verfahren zur Herstellung von aus gefärbtem, hartem Kautschuk oder Zelluloid bestehenden Gebißplatten" D. R. P. Nr. 202585, Klasse 30h Gruppe 12. Das Patent lautet:

„Die in der Zahnheilkunde für künstliche Gebisse verwendeten Grundstoffe bieten, wie schon häufig beobachtet wurde, für die Gesundheit des Patienten eine Anzahl mitunter schwerwiegender Nachteile dar, die bereits von zahlreichen Fachleuten gerügt wurden. Als Grundstoffe werden für die Formmasse gewöhnlich vulkanisierter Kautschuk und Zelluloid angewendet. Der Hauptnachteil des vulkanisierten Kautschuks ist die schwarze Farbe, die seine Anwendung für die sichtbaren Teile des Gebisses nicht zuläßt. Deswegen verwendet man ausschließlich rot oder rosa gefärbten Kautschuk, um den Ton des Zahnfleisches nachzuahmen. Als Färbemittel dient hierzu der Zinnober. Ein hellerer Ton wird durch Zusatz weißer Substanzen (Zinkoxyd) zum Zinnober erzielt. Reiner Gummi besitzt ein spezifisches Gewicht von 1,012, aber dasjenige von aus vulkanisiertem Kautschuk hergestellten Gebissen ist bedeutend höher. Dies ergibt sich ohne weiteres aus folgendem: Außer einer gewissen Menge Schwefel (spezifisches Gewicht etwa 2) enthält der rote vulkanisierte Kautschuk gewöhnlich 30 Prozent Zinnober, dessen spezifisches Gewicht ungefähr 8 beträgt. Der rosa gefärbte vulkanisierte Kautschuk enthält außerdem umsomehr Zinkoxyd (spezifisches Gewicht 5,6), als man hellere Töne erzielen will, so daß gewisse Formmassen bis zu 60 Prozent mineralischer Stoffe enthalten, was die Stücke schwer und spröde macht, so daß man genötigt ist, die Gaumenplatte sehr stark zu wählen, um sie genügend widerstandsfähig zu machen. Das ist aber wiederum nachteilig für die Aussprache und die Mundhöhle. Andererseits hat der Kautschuk keinerlei antiseptische Eigenschaften und fördert die Entwicklung von Mikroorganismen, die in den im Munde bleibenden Speiseresten enthalten sind. Diese Speisereste bleiben an den Flächen der Gebisse, die nur allzu häufig nicht Gegenstand peinlichster und beständiger Reinigung sind, haften.

Ebensowenig besitzt der Zinnober eine antiseptische Wirkung. Man hat sogar feststellen können, daß unter dem Einfluß der im Munde auftretenden Gärungserscheinungen kleine Mengen Schwefelquecksilber zersetzt und in Quecksilbersalze umgewandelt werden, deren Gefährlichkeit zur Genüge bekannt ist. Die Krankheiten, die von dieser Mikrobenbildung und Zersetzung des Zinnobers herrühren, sind unter dem Namen der Kautschukkrankheit bekannt und haben schon wiederholt die Aufmerksamkeit der Aerzte auf sich gelenkt. Der Zinnober ist übrigens auch zum Färben von Nahrungsmitteln, Einschlagpapier und Kinderspielsachen, insbesondere von Gummipuppen verboten. Die Duldung, deren sich der Zinnober in der Gebißfabrikation erfreut, kann man sich also nur aus der Annahme erklären, man könne ein Gebiß ohne Zusatz von Schwefelquecksilber zur

Kautschukmasse, die den ästhetischen Anforderungen entspricht, nicht herstellen.

Das für die Herstellung von Gebissen verwendete Zelluloid weist mit Ausnahme seiner Färbung mit Zinnober keinen der Nachteile des Kautschuks auf. Es besitzt ein geringes spezifisches Gewicht (1,35 bis 1,40), ist sehr dauerhaft, leicht zu reparieren und sein Kampfergehalt dient als Antiseptikum, das die Gärung der Mundmikroben verhindert. Ebensowenig macht sich bei Verwendung der aus dieser Masse hergestellten Gebisse das Auftreten der Kautschukkrankheit bemerkbar. Man mußte es sich also angelegen sein lassen, die gesundheitsschädliche und nachteilige Zusammenstellung der Formmasse künstlicher Gebisse zu ändern. Diese Nachteile aufzuheben, ist der Gegenstand der Erfindung. Für die aus dem Kautschuk hergestellten Gebisse war zunächst bei größter Dauerhaftigkeit eine höhere Leichtigkeit zu erstreben. Die Farbe war andererseits den Anforderungen des Schönheitssinnes entsprechend zu schaffen, mit Farbstoffen, die frei von allen schädlichen Eigenschaften sind und solche auch bei längerem Verbleiben des Gebisses in der Mundhöhle nicht annehmen können. Für Zelluloid blieb nur die zweite Bedingung zu erfüllen. Erfinder gelangte auf folgendem Wege zur Erreichung der gewollten Eigenschaften.

Die Farben müssen folgende Eigenschaften besitzen: Sie dürfen durch den Speichel und die flüssigen Nahrungsmittel nicht gelöst werden, müssen die hohe Temperatur aushalten können, der der Kautschuk während der Vulkanisation ausgesetzt wird, dürfen bei dieser Temperatur nicht durch den Schwefel und den Gummi angegriffen werden und müssen endlich dem Kautschuk die gewünschte Farbe geben, ohne schädliche Eigenschaften zu besitzen oder beim Gebrauch zu erlangen. Unter diesen Voraussetzungen haben sich für die Färbung von Gebissen als geeignet erwiesen vorzugsweise das eventuell mit Formol vorbehandelte unlösliche Karmin und alle roten in Wasser unlöslichen Farbstoffe der Alizarinreihe. Zur Erzielung eines Rosatones bleicht man diese Farben entsprechend dem Tone, den man erreichen will, entweder durch Zugabe von Zinkoxyd in entsprechenden Mengenverhältnissen oder für gewisse Töne mit unterschwefligsaurem Zinkoxyd oder mit Zinksulfid, Stoffen, die bisher zu dem in Betracht kommenden Zwecke nicht angewandt wurden. Das Farbgemisch vereinigt man durch Kneten mit dem Kautschuk, der hierauf zu gewünschter Dicke ausgewalzt und in Platten zerschnitten wird.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von aus gefärbtem, harten Kautschuk oder Zelluloid bestehenden Gebißplatten, dadurch gekennzeichnet, daß man genannten Stoffen unlösliches, eventuell mit Formol vorbehandeltes Karmin oder rote Farbstoffe der Alizarinreihe zusetzt."

Dieses Patent ist deshalb so interessant, weil neben dem Alizarin noch Zinkoxyd oder Zinksalze verwendet werden müssen. Das Zink wirkt hier als Beize, woraus hervorgeht, daß es sich auch im Eilertsen-Patent um die Verwendung von Beizenfarbstoffen handelt. Das in der Patentschrift verwendete Karmin stellt ebenfalls eine schwache zweibasische Säure vor, welche rote Tonerdebeizen und violette Eisenbeizen liefert (siehe Beilstein, III. Auflage, Bd. 2, S. 2097).

Daß es sich bei solchen Mischungen wirklich um Beizenfarbstoffe handelt, wird im englischen Patent Nr. 5802 vom 1. April 1884 „Verbesserungen bei der Herstellung von Stoffen, die mit Kautschuk und Guttapercha überzogen sind" direkt ausgesprochen.

In diesem Patente besteht die Mischung aus gelöstem Kautschuk (respektive Guttapercha), Schwefel, einem Sulfid, Zinkoxyd und geeigneten Farbstoffen. Die Menge der einzelnen Zusätze kann variiert werden, Lake bevorzugt eine Menge Sulfid, welche ca. 20% Schwefel enthält, oder direkt 20% Schwefel, 50% Zinkoxyd, 20% gewöhnlichen Farbstoff und 5% Anilinfarbe. Wenn weniger als 50% Zinkoxyd genommen wird, ist das fehlende Quantum durch den entsprechenden Prozentsatz Natriumsilikat vorteilhaft zu ersetzen. Das Zinkoxyd muß in absolut trockenem Zustande mit den anderen Zusätzen vermischt werden, was am besten in einer Eisentrommel geschieht, in welcher sich lose Eisenkugeln befinden. Diese Mischung wird dann mit der Kautschuk- oder Guttaperchalösung gut vermengt (gewöhnlich 1 Pfund Füllmischung auf 1 Gallone Kautschuk- oder Guttaperchalösung). Die so präparierte Mischung wird auf den Stoff in 1 oder mehreren Lagen gestrichen, worauf die Oberfläche geglättet wird.

Der Farbstoff wird meistens aus 2 Teilen zusammengesetzt: Zirka 25 Teile eines Farbstoffes, der ungefähr die gewünschte Farbschattierung hat, und ca. 5 Teile Anilinfarbstoff, welcher dem ersten Farbstoff Glanz, Feuer und Haltbarkeit verleiht. Bei Verwendung von Guttapercha empfiehlt sich ein Zusatz von 5—20% Dammarharz; auch können 5—7% Schwefel oder Sulfid mehr genommen werden, dadurch wird das Brüchigwerden der Stoffoberfläche verhindert. Die Anilinfarbmischung wird in folgender Weise hergestellt: 100 Pfund Farbstoff enthalten ca. 50 Pfund Kaolin, 44 Pfund Westminster Pariser Weiß, 5 Pfund präzipitiertes Natriumsilikat und 1 Pfund Anilinfarbe. Diese Substanzen werden innig gemischt und im Verhältnis zu 5% zur Gesamtmischung zugegeben. Die Verwendung von Zinkoxyd in Verbindung mit den Anilinfarben ist von großem Vorteil, da es für den Farbstoff gleichsam als Beize wirkt und den Glanz und das Feuer der Farbe wesentlich erhöht.

Auch bewirkt der Zusatz von Zinkoxyd in dem angegebenen Verhältnis ein langsames und gleichmäßiges Erhärten des Gummis oder der Guttapercha; auf diese Weise bleibt die dem Stoff aufgepreßte Mischung nach dem Verdunsten des Lösungsmittels weich und schmiegsam und die Stoffe fühlen sich wie geschmeidiges Leder an. Als Ersatz von Guttapercha und Kautschuk kann auch Dammarharz genommen werden, doch soll der Zusatz nicht 10% vom Kautschuk übersteigen.

In gewissen Fällen ist es angezeigt, den ersten Aufstrich auf den Stoff mit Kautschuk oder Balata vorzunehmen. Balata wird in der gleichen Weise mit dem Farbstoff vermengt. Es können mehrere Lagen von Kautschuk oder Balata gestrichen werden, und die Guttapercha braucht nur für die obersten Lagen genommen zu werden. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß zwischen Stoff und Guttaperchaoberfläche eine elastischere Zwischenlage vorhanden ist, welche ein Brüchigwerden des Stoffes verhindert, selbst wenn die Guttaperchaschicht brüchig werden sollte. Die elastische Zwischenlage ermöglicht es auch, daß der Stoff scharf gebogen und in Ecken gelegt werden kann, ohne daß die betreffende Stelle bricht. Für das Färben des Zinkoxyds wendet Lake auch folgende Methode an: Er löst 3—10 Pfund Anilinfarbe in Alkohol und mischt diesen gut mit 200 Pfund Zinkoxyd; nach erfolgter Trocknung zeigt das Zinkoxyd sehr schönen Farbglanz. Zu dem gefärbten Zinkoxyd fügt er dann trockenes ungefärbtes Zinkoxyd und Schwefel zu und mischt gut. Die Menge des ungefärbten Zinkoxyds variiert nach der Tiefe der gewünschten Nuance. Der Schwefelzusatz bleibt derselbe.

Ein anderes englisches Patent von James Frederick Kelly Nr. 17260 aus dem Jahre 1887 „Verbesserungen beim Färben und der weiteren Behandlung von Kautschuk und Kautschukkompositionen, von Stärke, Mehl, französischer Kreide; Herstellung von Stoffen mit bronzeartigem Glanz" befaßt sich damit, den mit Kautschuk oder Kautschukmischungen bekleideten Stoffen durch Anilinfarben ein bronzeartiges Aussehen zu verleihen. Die betreffenden Farben werden in starkem Alkohol, Salpetersäure, Terpentingeist und aus Holzteer gewonnenem Naphtha gelöst. Der Stoff wird über eine Walze gezogen, die zum Teil in einem mit der Färbeflüssigkeit gefüllten Trog taucht, wird auf einem Dampfzylinder getrocknet und zeigt nach dem Trocknen ein bronzeartiges Aussehen. Dann wird der Stoff nochmals mit Kautschuk oder einer Kautschukmischung überzogen und in Wasser oder Dampf vulkanisiert.

Die von Kelly benützte Lösung für die Anilinfarben besteht aus folgenden Ingredienzien: 2 Unzen Alkohol, 1 Unze Naphtha, 10 Tropfen Salpetersäure und 1 Unze Terpentingeist. Aus dieser Mischung ergeben sich vier Unzen Flüssigkeit, welche genügen, um 3 Pfund Kautschuk resp. Kautschukmischung zu färben.

Harry Herbert Waddington, Direktor der Firma Charles Macintosh & Co., Manchester, erhielt im Jahre 1884 das englische Patent Nr. 15621 „Verbesserungen bei der Fabrikation wasserdichter Stoffe". Er löst Anilin- oder andere durchsichtige Farbstoffe in Alkohol oder einem anderen hierfür geeigneten Lösungsmittel, mischt diese Lösung mit der Naphthalösung des Kautschuks. Die gefärbte Kautschukmasse wird in der bekannten Weise auf der Spreading-Maschine aufgetragen.

Alle diese Versuche und Patente, welche darauf abzielten, Kautschuk mit organischen Farben in der Masse zu färben, führten sich in der Praxis nicht ein, weil die organischen Farben in den verschiedenen Mischungen tatsächlich nicht vulkanisationsbeständig waren. Es wurde immer nur mit den verschiedenen organischen Farben herumprobiert, ohne daß die Frage des Färbens von Kautschuk nach allen Richtungen hin studiert worden wäre. So schreibt Richard Marzahn in seiner Materialienkunde für den Kautschuktechniker auf Seite 129: „Diesen Anforderungen entsprechen nur wenige Farbstoffe, besonders sind die für andere Zwecke sehr wertvollen und ausgiebig verwendeten Teerfarben z. Zt. für Kautschukfärbungen in der Masse verhältnismäßig wenig in Gebrauch. Sie vertragen meist die Vulkanisationstemperatur nicht, werden durch Schwefel-

wasserstoff verändert, können kaum als trockene Farbpulver, sondern meist in Lösung (Wasser, Benzin, Sprit) angewendet werden und geben, der Eigenfärbung des Kautschuks wegen, keine schönen brillanten Farbtöne. Ihrer großen Ausgiebigkeit wegen würden sich allerdings gerade Teerfarben, insbesondere basische Farbstoffe (Fuchsin, Methylviolett, Chrysoidin und dergleichen), zur Kautschukmassefärbung ausgezeichnet eignen und es würde mit Freuden zu begrüßen sein, wenn die Bestrebungen, diese schönen Farbstoffe der Kautschnkindustrie mehr zugänglich zu machen, von Erfolg gekrönt würden." Die Frage liegt aber bedeutend schwieriger, als es sich Marzahn vorstellt. Der Hauptgrund aller Mißerfolge liegt darin, daß man beim Färben stets verschiedene Mischungen verwendete. Bald wurden Mischungen angewendet, welche braunen Faktis enthalten, bald wieder solche mit weißem Faktis, mit Teer, mit Asphalt, mit Glätte usw. Mit so ungleichen Mischungen kann man selbstverständlich niemals feststellen, ob ein organischer Farbstoff die Vulkanisation aushält oder nicht. Hätte man Versuche mit einer einheitlichen Mischung von Anfang an durchgeführt, so wäre man wahrscheinlich viel früher zu glücklichen Resultaten gekommen. Es handelte sich also zuerst um die Darstellung einer Standardmischung, auf welcher man die organischen Farben ausprobiert. Eine solche Mischung muß selbstverständlich weiß sein, und damit gelangt man zu einer Prüfungsmethode der Haltbarkeit organischer Farben, welche zum erstenmale von mir in Anwendung gebracht wurde.

Es hat wenig Wert, organische Farben herauszufinden, welche nur auf ganz bestimmte Weichgummimischungen passen, weil die einzelnen Gummifabrikanten verschieden lang vulkanisieren. Da könnte es vorkommen, daß ein organischer Farbstoff beispielsweise eine halbe Stunde Vulkanisationszeit aushält, während er bei längerer Zeit nicht beständig ist. Ferner könnte es passieren, daß der Farbstoff bei ganz geringer Erhöhung der Vulkanisationstemperatur versagt. Um alle diese Unzukömmlichkeiten zu vermeiden, welche den Farbstoff später beim Gummifabrikanten in Mißkredit bringen könnten, gehe ich von dem Prinzipe aus, daß nur der organische Farbstoff Berechtigung in der Gummiindusrie hat, welcher eine Hartgummivulkanisation bis zu 7 Atmosphären durch $1^1/_2$ Stunden aushält.

Für eine solche Hartgummikomposition eignet sich vorzüglich die weiße Zahn-Hartkautschuk-Mischung von Dr. Heinrich Traun & Söhne in Hamburg oder eine Mischung von folgender Zusammensetzung:

Ceylonparakautschuk . .	25,6 kg
Magnesia usta	4,3 „
Zinksulfid	58,8 „
Schwefel	11,4 „

Diese große Menge Zinksulfid läßt sich nur sehr schwer in die Mischung hineinbringen. Man bedient sich mit Vorteil vorerst eines Depolymerisationsmittels für Kautschuk, bevor man das Zinksulfid einmischt. Auf diese weiße Hartgummimischung werden nun die verschiedenen organischen Farben in verschiedenen Prozentsätzen ausprobiert. Eine derartige weiße Hartgummimischung ist die Grundlage für alle weiteren Versuche. Hartgummi ist von Natur aus schwarz; man muß ihm also so viel weißfärbende anorganische Zusätze einmischen, bis diese die schwarze Hartgummifarbe übertönen. Prüft man verschiedene organische Farbstoffe mit Hilfe dieses strengen Prüfungsmittels durch, so kommt man zu dem überraschenden Resultate, daß nur die allerwenigsten organischen Farbstoffe halten. Die meisten verschwinden bei der Vulkanisation vollständig, andere verkohlen total, wieder andere gehen in ganz andere Farbtöne über, wie sie ursprünglich waren, wieder andere bluten, einige Farbstoffe erscheinen farblos, kommen aber im Laufe der Zeit heraus, manche Farbstoffe müssen in so großer Menge angewendet werden, daß sie praktisch unbrauchbar sind, wieder eine andere Klasse von Farbstoffen wird durch den bei der Vulkanisation gebildeten Schwefel zerstört. Es wurden viele Hunderte von organischen Farbstoffen geprüft, die Resultate waren die denkbar schlechtesten. Nur eine ganz geringe Anzahl von Farbstoffen hielten den großen Anforderungen stand, welche durch den Vulkanisationsprozeß an sie gestellt werden. Da stieß ich plötzlich auf eine Reihe von Farbstoffen, welche fast durchweg die Vulkanisation aushalten und die herrlichsten Farben geben, es sind dies die sogenannten Küpenfarbstoffe. Küpenfarbstoffe sind Farbstoffe, welche in wässrigen Flüssigkeiten unlöslich sind, keine direkte Verwandtschaft zur Faser zeigen, sich aber in der Art auffärben lassen, daß man sie durch Reduktion in lösliche Leukokörper überführt, mit der Lösung derselben (Küpe) die zu färbenden Stoffe imprägniert und dann durch Oxydation an der Luft den Farbstoff innerhalb der Faser regeneriert. Mit dieser Entdeckung, welche sofort in den verschiedenen Ländern zum Patente angemeldet wurde, war aber die Frage noch nicht erschöpft. Es zeigte sich alsbald, daß auch andere Farbstoffe vulkanisationsbeständig sind, und zwar alle Farbstoffe, welche verküpbare Gruppen enthalten, wie z. B. alle Derivate des Anthrachinons, ferner Farbstoffe, die zwar keine verküpbaren Gruppen enthalten, aber mit den Küpenfarbstoffen die anderen wesentlichen Eigenschaften gemeinsam haben, als da sind: hohes Molekulargewicht und infolgedessen Neigung zur Bildung kolloider Lösungen, Schwerlöslichkeit, große Ausgiebigkeit, große Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien usw. So gelang es mir eine ganze Reihe von organischen Farbstoffen ausfindig zu machen, welche für die Praxis brauchbar sind. Zur selben Zeit, wie ich dieses Problem bearbeitete, gelang es auch den Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. andere Farbstoffe ausfindig zu machen, welche vulkanisationsbeständig sind.

Von den vielen Küpenfarbstoffen seien hier nur ein paar angeführt, welche wunderbare Kautschukfärbungen geben. So erhält man ein schönes Blau durch Indanthrenblau, Ceresblau V Base und Ceresviolett Base, eine blaugraue Färbung bekommt man durch Indanthrenblau B. S., ein Veilchenblau durch 1,8 Dianilido-Anthrachinon. Weiter färbt man in Rot mit Thioindigoscharlach R., in Rosa mit algolbrillant Orange F. R., Diamido Anthrachinon und Stamm Algolrot, in Gelb mit 1 Pyridon-4-bromanthrachinon, in Rotbraun mit 1 p Toluido Anthrachinon, in Braungelb mit Pyranthron, in Gelbbraun mit Siriusgelb, in Grün mit Indigo K. 2 B. usw.

Auch der Goldschwefel läßt sich heute durch ein viel billigeres organisches Farbgemisch ersetzen.

Als Beweis, wie die Anilinfarben bei der Vulkanisation zerstört werden, dienen Ausfärbungen mit Anilinblau, Spritblau, Brillantgelb, Diamant Fuchsin, Erythrosin, Viktoriablau, Phenylenbraun, Nachtblau, Ceresorange III, Rosolscharlach, Litholrot R., Rhodulinblau, Eosin nach meiner Methode.

Es gibt eine Anzahl von organischen Anilinfarbstoffen, welche wohl kurze Vulkanisation aushalten, hingegen bei der von mir ausgearbeiteten strengen Hartgummi-Färbemethode versagen. Deshalb kann man diese Farbstoffe durchaus nicht für die Verwendung zur Kautschukfärberei einfach verwerfen. Die Praxis will allerdings möglichst Farben besitzen, welche auf alle Mischungen passen, und deshalb ist die Entdeckung der Küpenfarbstoffe und der anderen oben angeführten organischen Farbstoffe, die diesen Anforderungen entsprechen, sehr wertvoll. Merkwürdig wenig beständig sind organische Farben in Mischungen, welche Faktis enthalten. In diesen Mischungen versagen selbst einige

Küpenfarbstoffe. Als Resultat der Studien über das Färben mit organischen Farben geht jedenfalls die Errungenschaft hervor, daß zu jedem organischen Farbstoff auch bestimmte Kautschukmischungen notwendig sind, oder sagen wir umgekehrt, daß man jeder einzelnen Mischung nur ganz bestimmte organische Farben zumischen darf.

Alle organischen Farben, welche meine strenge Hartkautschukvulkanisation aushalten, eignen sich selbstverständlich für analoge, d. h. helle Weichgummimischungen. Daher braucht das Färben von Weichgummi nicht separat behandelt werden.

Resumieren wir, so ergibt sich für die Kautschukfärberei mit organischen Farben folgendes:

1. Das Färben von Weich- und Hartgummi mit organischen Farben ist wie mit anorganischen in erster Linie wesentlich abhängig von der Komposition der Mischung (nur helle Kompositionen, die faktisfrei sind, lassen sich mit organischen Farben färben).

2. Beständig gegen die Vulkanisation sind bloß die Küpenfarbstoffe, und alle Farbstoffe, welche verküpbare Gruppen enthalten, wie z. B. alle Derivate des Anthrachinons, ferner Farbstoffe mit hohem Molekulargewicht und Neigung zur Bildung kolloider Lösungen.

3. Mit den angeführten Farbstoffen lassen sich, im Gegensatze zur Färbung von Weich- und Hartgummiartikeln mit anorganischen Farben, alle nur denkbaren Farbennuancen erzielen.

Formylzellulose.

Von C. Noyer.

Die Ueberführung der Zellulose in ihre Ameisensäureester erweist sich als eine viel schwierigere Aufgabe als die Herstellung der Nitro- und selbst der Azetatzellulosen. Diese Schwierigkeiten beruhen einesteils auf der großen Reaktionsfähigkeit der Ameisensäure, die bezüglich des Esterifizierungsprozesses zu den stärksten Säuren zu rechnen ist, andernteils darauf, daß sie Aldehydeigenschaften besitzt, die ihr ein gewisses Reduktionsvermögen verleihen. Daher kommt es, daß der Zellulosekomplex nicht nur an seinen Hydroxylgruppen, sondern auch im Kern Veränderungen erleidet, falls die nötigen Vorsichtsmaßregeln außer acht gelassen werden. Eine derartige Esterifizierung zeigt denn auch alle Erscheinungen eines Angriffs der Zellulose und führt zur Bildung eines Oktoformiats der Zello-Biose. Während die Azetylierung selbst in Gegenwart kräftiger Dehydratationsmittel und Katalysatoren wie Schwefelsäure etc. den Charakter einer fortschreitenden Esterifizierung zeigt, bei der die Faserstruktur der Zellulose erhalten werden kann, die Ausbeute quantitativ ist und bei der durch Verseifung aus dem gebildeten Produkte das Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden kann, scheint die Einwirkung der Ameisensäure auf die Zellulose immer zu einer Depolymerisation und zu Veränderungen im Kern zu führen. Berücksichtigt man aber, daß die Ameisensäure auf gewisse Terpenalkohole wie Cineol kernaufspaltend wirkt, so erscheinen die eben angeführten Tatsachen nicht weiter verwunderlich. Die Formiate der Zellulose sind wie diejenigen des Glyzerins gegen Wärme sehr empfindlich und werden leicht zersetzt; dies ist eine allgemeine Eigenschaft der Ameisensäureester mehrwertiger Alkohole. Bei dieser Zersetzung erfolgt dann ein Abbau dieser Alkohole, der zu niederen Gliedern der Reihe führt. So liefert Ameisensäureglyzerinester durch Verseifung Allylalkohol etc., und es ist anzunehmen, daß sich die Ameisensäureester der Zellulose in ganz ähnlicher Weise verhalten.

Während nun die Essigsäure nur in der Anhydridform und unter dem Einfluß von Dehydratations- und Hydrolysierungsmitteln, sowie Katalysatoren auf die Zellulose wirkt, vermag eine 90prozentige Ameisensäure bei Gegenwart eines Dehydratationsmittels alle Zellulosearten zu esterifizieren und außerdem erfordert der Vorgang viel niedrigere Temperaturen als bei der Essigsäure. Die relative Esterifizierungsgeschwindigkeit der Ameisensäure ist 61,69, während die der Essigsäure nur 44,3 beträgt; die absolute Geschwindigkeit ist 96,4 gegen über 65,38 für Essigsäure, was den Angaben Mentschutkin's 100:71 entspricht. Demzufolge ist die Grenze der Reaktion für Ameisensäure viel weiter und kann als unbegrenzt angesehen werden, während sie für die Essigsäure bei 81,46 liegt. Die Esterifizierung mittels organischer Säuren ist ein endothemer Vorgang. Befindet sich ein Alkohol in Gegenwart einer Mineral- und einer organischen Säure, so wirkt die letztere esterifizierend; dies läßt sich mit folgenden thermischen Erwägungen erklären. Läßt man gleichzeitig Ameisensäure und gasförmige Chlorwasserstoffsäure unter bestimmten Bedingungen auf Zellulose wirken, so bildet sich nur Formylzellulose. Das durch die Esterifizierung entstehende Wasser vereinigt sich mit der gasförmigen Mineralsäure und durch diesen Vorgang wird eine größere Anzahl von Kalorien in Freiheit gesetzt, als eine Esterifizierung der Chlorwasserstoffsäure liefern würde. Die Menge der so auftretenden Kalorien (19) für die Umwandlung jedes Grammoleküls HCl in $HCl \cdot 3H_2O$ ist bedeutend größer als die Bildung der Formylzellulose verbraucht (etwa 3). Man versteht so, daß sich die Esterifizierungsgeschwindigkeit entsprechend vermehrt, denn die gasförmige Chlorwasserstoffsäure wirkt einesteils als wasserentziehendes Mittel und andererseits als Wärmequelle.

Auch Druck und Temperatur spielen bei der Bildung der Ameisensäureester eine Rolle. So liegt die Esterifizierungsgrenze für eine 60prozentige Ameisensäure bei vermindertem Druck (20 mm) für eine Temperatur von + 110° bei 80% ohne wasserentziehendes Mittel und Katalysator. Bei Atmosphärendruck wachsen die Esterifizierungsgeschwindigkeiten mit der Temperatur, wenn man relativ verdünnte Lösungen verwendet und die Esterifizierungsgrenzen nehmen im umgekehrten Verhältnis ab. So beträgt die Geschwindigkeit 8 Stunden für eine 60prozentige Säure bei + 150°, während die Esterifizierungsgrenze 61,9% ist. Nach Arrhenius ist die Geschwindigkeit außerdem eine Funktion der freien Ionen. Für Zellulose ist die Menge der freien Ionen anfänglich gleich Null, was sich zuerst durch eine sehr gemäßigte Reaktion bemerkbar macht. Dann tritt eine Beschleunigung ein in dem Maße als ein Teil der Zellulose angegriffen wird und Neigung zeigt, sich im Ueberschuß der esterifizierenden Ameisensäure zu lösen und sich zu ionisieren.

Unter Verwendung dieses Prinzips kann man die Esterifizierung in Gegenwart von Pyridin vornehmen, in dem Zelluloseformiat löslich ist, und wird sehen, daß die Reaktion viel schneller verläuft. Man kann auch in Gegenwart von Glyzerinformiat, Alkalisulfocyanid, Milchsäure oder Nitrobenzol arbeiten; die besten Resultate erhält man jedoch mit Pyridin und Formiaten.

Die Wirkung der Ameisensäure läßt sich in keiner Weise mit der Nitrierung vergleichen. Bei letzterer wird der Zellulosekomplex nicht angegriffen, obgleich man außerordentlich kräftige Säuren wie rauchende Salpetersäure, Schwefelsäureanhydrid oder Phosphorsäure

verwendet und man kann zum zwölffachen Ester gelangen. Bei der Formylierung dagegen besteht die erste Wirkung der Ameisensäure in einer Depolymerisation der Zellulose und dann wirkt sie auf das einfache Molekül unter Bildung eines Triesters, wenn man die Reaktion nicht bis auf die Keton- und Aldehydgruppen der Zellulose ausdehnen läßt. Dieses Maximum, der Triester, kann aus folgenden Gründen nur schwierig erreicht werden:

Es ist bekannt, daß der Vorgang der Esterifizierung folgender Gleichung entspricht: Alkohol + Säure ⇆ Ester + Wasser. Durch wasserentziehende Mittel wird das Gleichgewicht zugunsten des Esters verschoben. Im Falle der Nitrozellulose verwendete Vieille bis zu 450 Teile wasserentziehende Mittel auf 3 Teile esterifizierende Säure mit dem Ergebnis, daß der Titer des Bades beinahe konstant blieb. Bei Verwendung von Ameisensäure dagegen kann man nicht in dieser Weise verfahren, da die Dehydratationsmittel der Mehrzahl nach wohl auf das von der Esterifizierung herrührende Wasser, aber auch auf die Säure selbst einwirken, indem sie sie in Kohlenoxyd und Wasser verwandeln. Nur gasförmige Chlorwasserstoffsäure scheint diesen ungünstigen Einfluß nicht auszuüben und so ist sie das geeignetste Dehydrationsmittel bei Verwendung von Ameisensäure. Jedoch ist auch bei ihr Vorsicht geboten, besonders wenn Erwärmung stattfindet, da auf diese Weise die Esterifizierung sehr beschleunigt wird und schwer zu regulieren ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit vergrößert sich mit Erhöhung der Temperatur und ist bei + 200° etwa 22000 mal so groß als bei + 70°. So ist es verständlich, daß unter solchen Verhältnissen nicht nur der Zellulosekomplex, sondern auch das einfache Molekül der Zellulose zerstört werden kann. Um nun die Esterifizierungsgeschwindigkeit in solchen Fällen zu vermindern, können inerte Stoffe wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Essigsäure etc. Verwendung finden. Da die als Dehydratationsmittel angewendeten Säuren andernteils im großen Ueberschuß auf einen Teil der gebildeten Ester verseifend wirken, so verhindert man dies durch Zugabe von Salzen derjenigen Säure, die als wasserentziehendes Mittel dient, also Sulfaten oder Chloriden. Ist die Einwirkung der Ameisensäure zu weit vorgeschritten und das Zellulosemolekül zu stark angegriffen, so kann man sich durch Zusatz kleiner Mengen eines kräftigen Polymerisationsmittels wie Formaldehyd während der Esterbildung oder auch danach helfen. Es ist vielfach versucht worden, als Dehydratationsmittel entwässerte Formiate zu verwenden. Bei niederen Temperaturen ist das auch angängig, bei höheren Temperaturen ist aber nur Bariumformiat geeignet, da die anderen Formiate in Gegenwart mehrwertiger Alkohole zu Kohlenoxyd und Wasser zersetzt werden, außer, wie wir bereits gesehen haben, in Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure. Die Wirkung der entwässerten Formiate ist ganz eigenartig. Verfolgt man den Titer der Esterifizierungsflüssigkeit an Ameisensäure mit steigender Temperatur, so beobachtet man, daß derselbe trotz der wasserentziehenden Wirkung der entwässerten Formiate ständig fällt, und wenn man die entweichenden Gase sammelt, so kann man feststellen, daß die gebildete Menge Kohlenoxyd genau der verschwundenen Menge Ameisensäure entspricht.

Allgemein betrachtet man die Formiate der Zellulose als die Homologen der Azetate. Dieser Ansicht scheint von seiten Croß und Bevan widersprochen zu werden. Diese nehmen mit gutem Grunde an, daß im Verlaufe der Wirkung der Ameisensäure das einfache Zellulosemolekül eine Veränderung erleidet und daß bei der Esterbildung ein anderer Polyalkohol in Reaktion tritt als die normale Zellulose. Die Formiate der Zellulose unterscheiden sich deutlich von den Azetaten durch ihre Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln. Sie sind in der Mehrzahl der Lösungsmittel der Azetate unlöslich, dagegen lösen sie sich in 20prozentigen Lösungen der Alkali- und Erdalkali-Sulfocyanide, was als Charakteristik für die Formiate dienen kann.

Hinsichtlich ihrer Herstellung sind zahlreiche Patente genommen worden, die im folgenden besprochen werden sollen.

Im Gegensatz zu den Azetaten sind die Formiate der Zellulose nur sehr schwierig unter Beibehaltung der morphologischen Struktur der Zellulose zu gewinnen. In Anwesenheit von Flüssigkeiten, in denen die Formylzellulose unlöslich ist, wie Benzol, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff etc., wird die Faserstruktur zerstört und es entsteht in Gegenwart eines Dehydratationsmittels, wie Chlorwasserstoff, ein dicker, unbeständiger Sirup.

Als Rohmaterialien für die Herstellung der Zelluloseformiate dienen die folgenden: 1. Baumwolle, Papier und selbst gereinigte und gebleichte Holzzellulose. Trotz dieser Vorbehandlung neigt aber Holzzellulose bei der Einwirkung der Ameisensäure dazu, dunkle Verbindungen zu bilden, wenn die Temperatur steigt und + 70° erreicht. Auch ihre Auflösung in Ameisensäure ist immer stark braun gefärbt, selbst wenn das Rohmaterial vollkommen weiß und nacheinander mit Chlor und Permanganat behandelt worden war. Nach Ausfällen mit Wasser ist man oft gezwungen, das Zelluloseformiat von neuem mit Permanganat oder Wasserstoffsuperoxyd zu bleichen. Man kann zu diesem Zwecke auch gasförmiges Chlor verwenden, dagegen nicht Natriumchlorit oder Chlorkalk, da diese beiden eine teilweise Verseifung herbeiführen und eine Zellulose zurückgebildet wird, die in der Mehrzahl der gebräuchlichen Lösungsmittel für Formylzellulose unlöslich ist. Zu beachten ist, daß so ausgefällte Zellulose nicht den normalen Zustand aufweist, da sie selbst bei Verwendung der energischsten Katalysatoren und selbst bei einer Temperatur von + 90° nicht durch Ameisensäure von neuem esterifizierbar ist.

Vor der Behandlung mit Ameisensäure ist die Zellulose in Stücke von 3—4 mm zu zerkleinern. Vor der Esterifizierung müssen die Rohmaterialien bei 100° getrocknet werden. Trotz dieser Vorbehandlung enthalten sie immer eine bestimmte Menge von etwa 5pCt. Feuchtigkeit, die chemisch gebunden zu sein scheint.

2. Die verschiedenen Hydrozellulosen. Die Nitritfabrik Koepenick stellt eine zur Behandlung mit Ameisensäure besonders vorbereitete Hydrozellulose her (Franz Patent 405293 1909). Die Zellulose wird in Schwefelsäure von 55° Bé gelöst und mit Wasser ausgefällt. Sie wird dann kräftig gewaschen und bei 100° getrocknet und ist in Gegenwart von Katalysatoren von Ameisensäure sehr leicht angreifbar.

Auch die Hydrozellulose von Demming (Journ. de la Soc. d'Ind. Chim. 30 S. 1111) läßt sich verwenden. Sie wird hergestellt, indem Baumwolle oder Holzzellulose mit einem Gemisch von 70 Teilen Salzsäure (1,4), 30 Teilen Ameisensäure (1,22) und 10 Teilen Chlorkalzium behandelt wird. Durch Ausfällen mit Wasser erhält man eine Hydrozellulose, die von Ameisensäure sehr rasch angegriffen wird.

Nach Demming (Ann. Ch. Sy. 33 p. 1515) sind Papier und reine Holzzellulose gewöhnlich in konzentrierten wässrigen Lösungen von Zinnchlorür und Zinkbromid löslich und die aus solchen Lösungen ausgefällte Zellulose besitzt die gleichen Eigenschaften als die soeben angeführte. Der Mechanismus solcher Auflösungen ist der folgende: Die Zellulose besitzt die Neigung Metallsalze stärker oder schwächer an sich zu reißen, je nach ihrer physikalischen Beschaffenheit, ihrem Hydratationsgrad, der Natur und der Konzentration des Salzes, sowie der Temperatur. Dies Anziehungsver-

mögen ist demjenigen entgegengesetzt, das zwischen Salz und Lösungsmittel besteht und es resultiert eine ganz bestimmte Verteilung des Salzes zwischen Faser und Lösung. In konzentrierten Lösungen hydratisiert sich der durch Adsorption gebildete Komplex und geht in Lösung. Dieser letztere Effekt wird aber nur durch eine Temperaturerhöhung und durch die Gegenwart bestimmter Agentien, wie verdünnter Ameisensäure oder Salzsäure, erzielt. Die aus solchen Lösungen ausgefällten Zellulosen hydrolysieren und esterifizieren sich besonders leicht.

Die Eigenschaft Zellulose im salzsauren, ameisensauren Medium aufzulösen besitzen auch Zinkchlorid, Bariumchlorid und Magnesiumchlorid, während dies Kalzium- und Lithiumchlorid nur bei Gegenwart von Trichloressigsäure tun. Natriumchlorid besitzt in Lösungen, die mehr Ameisensäure als Salzsäure enthalten, ebenfalls Neigung, Zellulose aufzulösen, wie man es bei der Herstellung von Zelluloseformiat in Gegenwart von gasförmiger Salzsäure und Natriumformiat manchmal beobachten kann. Aehnlich wirkt eine salzsaure Lösung von Antimontrichlorid, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht weniger als 60 pCt. Zellulose aufnimmt.

Die Fällung wird bei den verschiedenen Verfahren durch Behandeln der Zelluloselösungen mit viel Wasser erzielt. Nachdem man das ausgefällte Produkt säurefrei gewaschen hat, wird es getrocknet und es stellt dann eine hornartige zähe Masse dar, die in physikalischer Beziehung derjenigen Zellulose ähnlich ist, die man durch Auflösen in Schweitzers Reagens und darauffolgende Ausscheidung erhält.

Die so gewonnene Zellulose enthält nach der Trocknung bei 100° 10 pCt. Wasser und ist in Salzsäure und in kochender Chlorkalziumlauge (130°) löslich. Natronlauge nimmt 10 pCt. auf.

(Schluß folgt.)

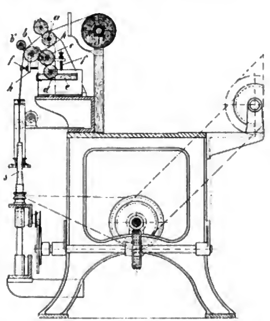
Ueber Papier- und Zellstoffgarne.

Regierungsrat Dr. K. Süvern, Berlin-Lichterfelde.

(Fortsetzung von Seite 171).

Zu den Papiergarnen, die sich in der Praxis gut eingeführt haben, gehören die Produkte der Firma Ferd. Emil Jagenberg in Düsseldorf und der ihr angegliederten Firma Klein, Hundt & Co. Die Firma, die durch ihre Maschinen für die Papierverarbeitung und ihre Spinnereimaschinen bekannt ist, hat eine Papierspinnmaschine gebaut, die schmale Papierröllchen von sehr großem Durchmesser (bis 600 mm) auf große Scheibenspulen verspinnt. Das von der Papiermaschine zur Verarbeitung gelangende Papier wird rotationsmäßig auf Rollen von bestimmtem Durchmesser fest gerollt und auf besonderen Rollenschneide- und Umwickelmaschinen mittels feststehender Messersätze selbst in die schmalsten Streifen zerschnitten. Die Papierstreifen werden getrennt zur Aufwickelachse geführt und auf Eisenringe, welche auf die Wickelachse gesteckt werden, vollständig getrennt wieder aufgewickelt. Die Papierteller kommen nun direkt auf die Spinnmaschine. Durch Druck- und Führungswalzen wird der Papierstreifen von der Rolle abgezogen, in einer regelbaren Feuchtvorrichtung angefeuchtet und danach auf direktem Wege von der Ringspindel auf Scheibenspulen zum fertigen Faden versponnen. Die Maschine, welche mit bis zu 250 Spindeln, zweiseitig angeordnet, geliefert werden kann, ist so eingerichtet, daß Streifen von 4 mm ab bis zu 15 mm am besten aus etwa 25—55 g schwerem Papier zu Garn versponnen werden können. Für eine eingehendere Beschreibung der Maschine kommt zunächst das D. R.-P. 232266 der Kl. 76c vom 28. VII. 1906 (= österr. P. 50358, schweizer. P. 40019, franz. P. 377523, brit. P. 13325/1907, amer. P. 891545) in Betracht. Bei ihr besteht das Neue darin, daß die Anfeuchtwalze zwischen den Lieferwalzen und Spindeln angeordnet ist und dabei zwischen der Anfeuchtwalze und den Spindeln jede Flachführung für die angefeuchteten Papierstreifen vermieden ist. Dadurch setzt sich die von der Spindel in den Faden eingeleitete Drehung unmittelbar bis zur Feuchtstelle fort; das Papierbändchen erhält sofort Drehung, nachdem es angefeuchtet ist. Seine durch das Anfeuchten sich ergebende geringe Widerstandsfähigkeit wird sofort in der Laufrichtung fortschreitend erhöht und es kann der Faden deshalb starke Drehung erhalten. Mit der Maschine können also auch empfindliche Papiere mit Erfolg versponnen werden. In Figur 71 ist die Maschine im Schnitt veranschaulicht. Die trokkenen Papierstreifen laufen von den um wagerechte Zapfen sich drehenden Scheibenspulen zwischen die Lieferwalzen a und von hier durch die Feuchtwalzen bb[1]. Die Anfeuchtflüssigkeit befindet sich im Behälter e, in welchem die Walze d läuft Von ihr überträgt die Walze c die Flüssigkeit auf die Walze b. Die Lager der Walzen b und c befinden sich in Hebeln h, welche

Fig. 71

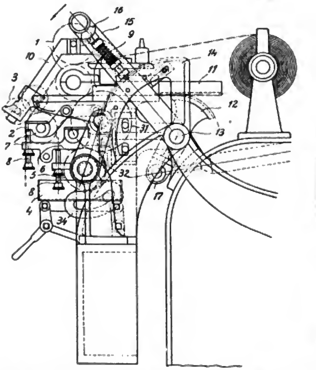


mit Stellschrauben f versehen sind, um die Entfernung der Walzen b und c voneinander und dadurch die aufzutragende Flüssigkeitsmenge entsprechend regeln zu können. Die angefeuchteten Papierstreifen laufen, ohne daß sie noch eine Flachführung passieren, zu den Spindeln, welche senkrecht oder nahezu senkrecht unter der Feuchtwalze liegen.

Das D. R.-P. 253208 Kl. 76c vom 9. XII. 1911 der Firma Klein, Hundt & Co. in Düsseldorf betrifft eine Ausrückvorrichtung für Papierspinnmaschinen mit Anfeuchtvorrichtung. Bei Papierspinnmaschinen mit Anfeuchtvorrichtung macht sich der Nachteil geltend, daß, wenn die Maschine stillgesetzt wird, der durchfeuchtete Streifen dort, wo er an der Befeuchtungswalze anliegt, Schaden leidet, teils weil er dann zu viel Feuchtigkeit

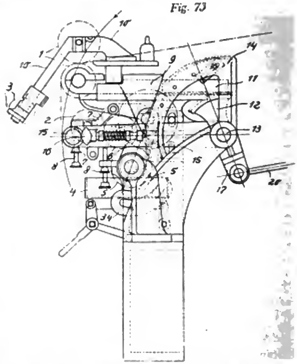
aufnimmt, teils aber auch, weil bei längerem Stillstehen der Maschine der Streifen und die Flüssigkeitswalze trocken werden und der Streifen an der Walze festklebt. Infolge des Trockenwerdens der Feuchtigkeitsauftragwalze macht sich noch der Nachteil geltend, daß die Maschine immer erst einige Zeit betrieben werden muß, bevor die genügende Feuchtigkeit auf den Streifen übertragen wird und daß dann ein großer Teil der Fäden undurchfeuchtet gesponnen wird, so daß mangelhafte Fäden entstehen. Bei der geschützten Einrichtung werden diese Nachteile vermieden, es wird beim Stillsetzen der Spindeln der zu verspinnende Papierstreifen von der Anfeuchtwalze abgerückt, die Anfeuchtwalzen werden aber weiterbewegt. Der wesentliche Teil der Einrichtung ist in den Figuren 72 und 73 in Seitenan-

Fig. 72



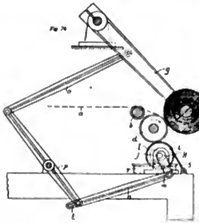
sicht mit verschiedener Stellung der Teile dargestellt. Die von Scheibenspulen sich abwickelnden trockenen Papierstreifen laufen zwischen Lieferwalzen 1 und von hier über die Anfeuchtwalzen 2, an die sie noch durch Druckrollen 3 angedrückt werden. Die Anfeuchtflüssigkeit befindet sich in einem Behälter 4, in dem die Walze 5 läuft. Von ihr überträgt die Walze 6 die Flüssigkeit an die Walze 2. Die Lager der Walzen 2 und 6 befinden sich in Hebeln 7, welche mit Stellschrauben 8 versehen sind, um die Entfernung der Walzen 2 und 6 voneinander und dadurch die aufzutragende Flüssigkeit regeln zu können. Die angefeuchteten Papierstreifen laufen dann zu den Spindeln, die senkrecht oder nahezu senkrecht unter der Feuchtwalze liegen. Die Lieferwalzen 1 sind nun in Lagern 9 gelagert, die am Maschinengestell in schlittenartigen Führungen verschiebbar angeordnet sind. Die oberen Lieferwalzen sind in zwei an den Lagern 9 befestigten Bügeln 10 gelagert, die von hier schräg abwärts und seitwärts gerichtet sind und an ihren unteren Enden die Andrückrollen 3 tragen. An den Lagern 9 sind Zahnstangen 11 angeordnet, in welche Zahnsegmente 12 eingreifen, die auf der Achse 13 befestigt sind. Am Maschinengestell ist ein sektorartiger Bügel 14 angeordnet, der an seinem Umfange mit Zahnungen versehen ist, und auf der Achse 13 ist ein Handhebel 15 befestigt, der einen Stellstift trägt, der unter der Wirkung einer Feder steht, die den Stellstift gegen den gezahnten Bügel und in eine Zahnlücke desselben zu pressen bestrebt ist, wodurch der Hand-

Fig. 73



hebel in der eingestellten Lage gehalten wird. Wird der Handhebel, nachdem man den Stellstift mittels des Griffes 16 aus einer Zahnlücke hochgezogen hat, in der Pfeilrichtung und in die in Figur 73 gezeichnete Lage bewegt, so werden mittels der Zahnsegmente 12 und der Zahnstangen 11 die Lager 9 auf den schlittenartigen Führungen verschoben und zwar soweit, daß die Lieferwalzen seitwärts über die Anfeuchtwalze hinaus zu stehen kommen, wobei die Papierstreifen in einiger Entfernung von der Anfeuchtwalze ab senkrecht nach unten hängen. Mit den Lieferwalzen werden dabei ebenfalls die Andrückrollen seitwärts verschoben. Gleichzeitig wird hierbei der Antrieb für die Spindeln ausgerückt. Auf den Mechanismus hiefür kann aus Mangel an Raum nicht eingegangen werden, auch nicht auf den Teil der Vorrichtung, der den Antrieb der Anfeuchtwalze unabhängig von dem Antriebe der der Spindeln macht. Diese drehen sich weiter, wenn mit der Verschiebung der Lieferwalzen der Antrieb der Spindeln ausgerückt ist. Der Firma J a g e n b e r g ist weiter durch das D. R.-P. 269 283 Kl. 76c vom 18. III. 13 eine Vorrichtung zum abnehmenden Anfeuchten in Rollen gewickelter und zu verspinnender Papierstreifen geschützt. Dieses Anfeuchten erfolgt bei den bekannten Einrichtungen entweder dann, wenn der Streifen sich bereits auf der Rolle befindet oder derart, daß die angefeuchteten Streifen noch über mehrere Walzen geführt werden, ehe sie zur Aufwickelung gelangen. Dabei ergeben sich Uebelstände, bei der ungleichen Papierstärke erhalten die Rollen nicht ständig den gleichen Durchmesser, so daß die Anfeuchtwalze nicht gleichmäßig die sämtlichen einzelnen Rollen anfeuchtet. Ferner tritt leicht ein Reißen der Papierstreifen ein, wenn diese wegen der Strecke, die sie bis zur Aufwickelrolle zurückzulegen haben, stärker angefeuchtet werden müssen. Bei der geschützten Erfindung findet das Anfeuchten der Papierstreifen durch die als Tragwalze dienende Aufwickelwalze unmittelbar vor ihrem Aufwickeln statt, so daß die Streifen genau gleichmäßig und ohne Ueberschuß an Flüssigkeit angefeuchtet werden. Die Papierstreifen können dabei ein beliebiges

Stück auf dem Umfange der Anfeuchtwalze aufliegen, wodurch eine gleichmäßigere Durchfeuchtung erzielt wird als bei den bekannten Vorrichtungen, bei denen die Papierrollen und Anfeuchtwalze sich nur in einer Linie berühren. In Figur 74 ist eine Seitenansicht der Anfeuchtvorrichtung und in Figur 75 ein Längsschnitt durch die exzentrische Lagerung der Schöpfwalze dargestellt. Der Papierstreifen a wird über die Leitwalze b und die als Tragwalze dienende Aufwickelwalze d der





Rolle f, die an zwei Hebelarmen schwingbar gelagert ist, zugeführt und auf diesen zu den Rollen h aufgewickelt. Die Aufwickelwalze dient gleichzeitig als Anfeuchtwalze, da sie durch die Schöpfwalze i ständig mit Wasser versehen wird. Die Achse j der Schöpfwalze steckt exzentrisch in den Büchsen k, die drehbar in den Lagern l ruhen und außen mit Hebeln m versehen sind, die durch die Stangen n, o mittels der Hebel p mit den Armen g in Verbindung stehen. Wenn also die Arme g durch Größerwerden der Papierrollen h nach oben schwingen, dann wird die Schöpfwalze selbsttätig der Anfeuchtwalze genähert. Die Schöpfwalze taucht in das Gefäß r ein und das überschüssige Wasser wird durch den Schaber s abgestrichen. Da die auf die Walze d übertragene Feuchtigkeitsmenge in gleichem Maße sich ändert wie ihre Entfernung von der Schöpfwalze, so wird durch die exzentrische Lagerung der Schöpfwalze selbsttätig mit zunehmender Größe der Papierrollen ein Abnehmen der auf die Papierstreifen übertragenen Feuchtigkeitsmenge erzielt. Mittels des Schlitzes t oder auf andere bekannte Weise kann die Walze i unabhängig von der Lage der Hebel g verstellt werden, wodurch eine Regelung des gewünschten Feuchtigkeitsgrades ermöglicht wird. Durch Verlegen der Leitstange b mehr nach unten wird ein größerer Teil des Umfanges der Anfeuchtwalze von dem Papierstreifen bedeckt. Es ist also in einfacher Weise möglich, die Zeit für das Anfeuchten zu verändern. Um bei dieser eben beschriebenen Vorrichtung zu verhindern, daß beim Stillstehen der Aufwickelvorrichtung der Papierstreifen auf der nassen Anfeuchtwalze ruhen bleibt und dadurch dieser Teil des Streifens zu stark angefeuchtet wird und reißt, hat die Firma Ferd. E. Jagenberg in dem D. R.-P. 270921 Kl. 76c vom 27. IV. 1913, Zus z. P. 269283, eine Abstreichleiste neben der Anfeuchtewalze angeordnet, die nach Belieben und auch beim Ausrücken der Aufwickelvorrichtung gegen die Anfeuchtewalze gepreßt werden kann, so daß von dieser die Flüssigkeit abgestreift wird und die Papierrolle auf der trockenen Anfeuchtewalze ruhen bleibt.

Proben von Papiergarnen, die nach den Jagenbergschen Verfahren und auf den Maschinen dieser Firma hergestellt sind, sind der heutigen Nummer beigefügt. Für die Ueberlassung der Proben sei der Firma auch an dieser Stelle bestens gedankt. Die Papiergarne finden hauptsächlich Verwendung zur Herstellung von Säcken zum Versand von Getreide aller Art, Zement, Zucker, Kaffee, Mineralien u. a. m. Ferner werden aus Papiergarnen hergestellt Wollpackungen, Wandbespannstoffe in allen Farben und Ausführungen, von denen auf der Beilage einige besonders gelungene Muster dargestellt sind, Gardinenkordeln, Hosenträgerpatten und viele andere Gegenstände. Die Herstellung eines gewebten Papiergarnsackes geschieht in großen Umrissen so, daß, nachdem das auf Scheibenspulen gesponnene Papiergarn etwas getrocknet ist, es auf den üblichen Umspulmaschinen in Schlauchform oder Kreuzwindung umgespult wird. Die auf der Kreuzspulmaschine hergestellten Kreuzspulen ermöglichen das Ausmerzen von etwaigen schlecht gesponnenen Stellen sowie das Entfernen von Knoten, so daß später ein rasches und vorteilhaftes Scheren und Bäumen auf der Kettenscher- und Bäummaschine ermöglicht wird. Die auf dieser Maschine gescherten Garne ergeben die Kette des Gewebes. Der Schuß wird vorher auf der Schlauchspulmaschine gespult. Die fertigen Spulen, auch Copse genannt, kommen alsdann in die Schützen des Webstuhles. Die Maschenverbindung der Garnkette mit dem Schusse erfolgt auf dem Webstuhle, der speziell für Sackgewebe gebaut ist und zur Herstellung von Taffet, Panama, Köper 3- und 4bindig dient. Das auf der Beilage gleichfalls dargestellte Sackolin ist ein weit- oder engmaschiges Papiergewebe, das auf der Rückseite mit einem ledertuchartigen gekreppten Spezialpapier versehen ist. Aus Sackolin hergestellte Säcke dienen hauptsächlich zum Transport fein gemahlener Stoffe wie Zucker, Mehl, Zement oder dergl. Nach einer Mitteilung der Firma Jagenberg haben Versuche mit Sackolinzementsäcken ergeben, daß die von der Firma hergestellten Sackolinsäcke bei verschiedenen Würfen aus 2,5—3 m Höhe auf Steinpflaster unversehrt geblieben sind, wogegen gewöhnliche aus bestem Jutematerial gefertigte Säcke von demselben Netto- und Bruttogewicht schon nach einmaligem Wurfe auseinanderplatzten. Während Jutegewebe spröde ist, ist Sackolin geschmeidig und dehnbar und infolgedessen auch widerstandsfähiger. Sackolinsäcke stauben nicht, es kommen daher in feine und teure Produkte keine Faserabfälle, wie es bei Jute der Fall ist.

(Schluß folgt.)

Referate.

Ueber die Aenderung des optischen Verhaltens der Zellulose bei der Nitrierung von Dr. **Hans Ambronn** (aus dessen Dissertation). Eine Untersuchung mit dem gewöhnlichen Mikroskop gibt nach Hartig keinen sicheren Anhaltspunkt zur Unterscheidung von reiner und nitrierter Baumwolle. Beobachtet man aber in einem Polarisationsmikroskop, so wird man Nägeli's Resultate bestätigt finden. Gewöhnliche Baumwolle ist stark doppelbrechend und zeigt zwischen gekreuzten Nicols verschiedene Interferenzfarben erster Ordnung; denn je nach der Dicke der einzelnen Fasern zeigen sich Grau, Weiß, Gelb, Orange, Rot und alle Uebergänge in demselben Präparat. Vermutlich haben die Autoren unter „Irisieren" dies verstanden. Schaltet man ein Gipsplättchen Rot erster Ordnung ein, so sieht man, daß die Farben erhöht werden, wenn die Richtung der Fasern mit der der größeren Achse des Indexellipsoides des Gipses parallel ist; dreht man das Objekt um 90°, so treten niedrigere Farben auf, an einigen Stellen sogar schwarz, nämlich dort, wo die Faser ohne Gips vorher Rot erster Ordnung zeigte. Diese Stellung entspricht mit in einer Subtraktionslage und die hierzu senkrechte der Additionslage. Die Faser der gewöhnlichen Baumwolle ist folglich in Bezug auf die Längsrichtung positiv doppelbrechend. Schießwolle dagegen

leuchtet im polarisierten Licht blau auf. Bei Einschaltung eines Gipsplättchens zeigt sich, daß bei paralleler Lage der längeren Achse des Gipses und der Längsrichtung der Faser diese gelb und bei einer Drehung um 90° blau erscheint. Jetzt ist also bei paralleler Lage die Subtraktionsfarbe aufgetreten und bei senkrechter Lage die Additionsfarbe, folglich zeigt die Schießwolle in Bezug auf die Längsrichtung der Fasern negative Doppelbrechung. Daß spätere Forscher die Verschiedenheit im Charakter der Doppelbrechung nicht beachteten, obwohl Nägeli bereits ausdrücklich auf diesen merkwürdigen Unterschied hingewiesen hatte, erwähnte ich bereits. Wohl benutzten einige Autoren das Polarisationsmikroskop, doch wußten sie jedenfalls damit nicht richtig umzugehen; denn sonst könnten sich nicht so widersinnige, den Tatsachen ganz widersprechende Bemerkungen über das Aussehen der Fasern im polarisierten Licht in der Literatur finden.

Zur Beobachtung wurde ein Polarisationsmikroskop der Firma C. Zeiß benutzt, in dessen Tubus seitlich ein Gipsplättchen eingeschoben werden kann. Die Durchsicht der Präparate geschah mit schwacher Vergrößerung (Objektiv A), die genauere Untersuchung einzelner Membranen mit etwas stärkerer Vergrößerung (Objektiv C oder D). Die Fasern wurden immer in Flüssigkeiten untersucht und zwar, wenn nichts besonderes gesagt ist, in destilliertem Wasser.

Zunächst untersuchte ich reine Baumwolle, wie sie zur Herstellung von Kollodium und Zelluloid in der Technik benutzt wird. Beide geben das Resultat, wie es A. Herzog[1]) veröffentlicht. „Baumwolle zeigt starke Doppelbrechung. Zwischen gekreuzten Nicols erscheint die Faser in Polarisationsfarben erster Ordnung (meist gelblich), nur an jenen Stellen, wo sie ihre Schmalseite nach oben kehrt (Drehstellen), treten auch Farben zweiter Ordnung auf". Sie sind optisch positiv; die Eigenfarbe der Fasern zwischen gekreuzten Nicols ist hauptsächlich lebhaftes Gelb[2]).

Sogenannte Kollodiumwollen, d. h. schwach nitrierte Baumwollen, zeigen ebenfalls Farben erster Ordnung, besonders treten lavendelgrau bis graublau hervor. Sie sind positiv doppelbrechend, wie reine Baumwolle, jedoch ist ihre Anisotropie erheblich schwächer.

Anders verhält sich Schießwolle. Im polarisierten Licht leuchtet sie blau auf; es liegt negativer Charakter der Doppelbrechung vor. Werden die Präparate gedreht, so löschen die Fasern etwas aus, wenn sie den Polarisationsebenen der Nicols parallel liegen. Eine genau „gerade Auslöschung" findet nicht statt, wie auch A. Herzog[3]) angibt, da die Längsachse der in der Faserfläche wirksamen Elastizitätsellipse nicht genau mit der Richtung der Faserlängsachse zusammenfällt.

Die reine Baumwolle und die Schießwolle zeigen mithin entgegengesetzten Charakter der Doppelbrechung. Dabei drängt sich nach den Angaben Chardonnet's die Vermutung auf, daß zwischen den beiden Stadien verschiedene Uebergänge liegen. Deshalb kam es mir darauf an, die optischen Eigenschaften verschiedener Nitrierungsstufen festzustellen. Zu diesem Zwecke lieferten mir verschiedene Fabriken das Material. Es waren die gebräuchlichsten Sorten mit Angabe des Stickstoffgehalts.

Die Fabrik in Walsrode stellte 5 Proben von gemahlener Wolle zur Verfügung, die folgendes Resultat ergaben:

Probe	°/₀ N	Charakter der Doppelbrechung	Stärke	Eigenfarbe zwischen gekr. Nicols
I.	10,8	positiv	stark	grau
II.	11,7	positiv-isotrop	schwach-null	grau
III.	12,5	negativ	schwach	schwach bläulich
IV.	12,8	negativ	stärker	blau
V.	13,2	negativ	stark	blau

Hieraus ergibt sich, daß die Doppelbrechung bei steigendem Stickstoffgehalt sinkt, bei einer gewissen Stufe null wird und dann wieder ansteigt. Dabei ändert sie auch ihren Charakter um, der bei niedrigem Stickstoffgehalt positiv wie bei gewöhnlicher Baumwolle, bei höherem aber negativ ist.

Dies bestätigen auch die Proben von Troisdorf:

Probe	°/₀ N	Charakter der Doppelbrechung	Stärke	Eigenfarbe zwischen gekr. Nicols
PC 245	10,54	positiv	stark	klareres Grau
TII 254	10,97	positiv	schwach	graublau
H 131	12,13	negativ	schwach	bläulich
H 176	12,33	negativ	schwach	bläulich
H 50	12,80	negativ	stark	blau
H 146	13,22	negativ	stark	blau

Es sinkt also bei steigendem Stickstoffgehalt die Doppelbrechung, geht durch Null hindurch und steigt dann wieder. Bei niedrigem Stickstoffgehalt ist sie positiv und bei höherem negativ.

Beide Tabellen stimmen beim Vergleich gut überein. Trotz des verschieden hohen Stickstoffgehaltes lassen sich die Proben gegenüberstellen. Verbinden wir sie, so erhalten wir eine Skala von 10,54 pCt. N bis 13,22 pCt. N[4]). Die Proben mit 10,54; 10,8; 10,97 und 11,7 pCt. Stickstoff leuchten zwischen gekreuzten Nicols grau auf, die mit 12,13; 12,33; 12,5; 12,8 und 13,2 pCt. N blau. Die Doppelbrechung ist als stark bezeichnet bei 10,54 und 10,8; schwach bei 10,97; 11,7; 12,13; 12,33 und 12,5, wieder stark bei 12,8 und 13,2 pCt. N. Zwischen 11,7 und 12,13 pCt. N wird $n_2 - n_1 = 0$. Die Doppelbrechung hat positiven Charakter bei 10,54; 10,8; 10,97 und 11,7 pCt. N. Hier ist sie sehr schwach; einige Fasern sind isotrop. Gehen wir über diese Grenze mit dem Stickstoffgehalt, so ist die Doppelbrechung negativ, wie die Proben mit 12,13; 12,33; 12,5; 12,8 und 13,2 pCt. N zeigen. Es könnte vielleicht auffallen, daß in den obigen Zusammenstellungen für die negativen Fasern als Interferenzfarbe meist blau angegeben ist, während doch in der ersten Ordnung der Newtonschen Farben überhaupt kein gesättigtes Blau vorkommt. Dieser Umstand erklärt sich dadurch, daß in den stärker nitrierten Fasern die Dispersion der Doppelbrechung bedeutend größer ist als in den reinen oder schwach nitrierten Fasern, wie aus den später angeführten Tabellen deutlich hervorgeht. Die Stärke der Doppelbrechung für Violett und Blau ist erheblich größer als die für Rot und Gelb; infolgedessen haben die brechbareren Strahlen an der Interferenzfarbe der Fasern einen größeren Anteil als die übrigen. Es muß deshalb immer ein bläulicher Ton vorherrschen.

Aus den Versuchsergebnissen läßt sich folglich der Schluß ziehen, daß bei dem Nitrierungsprozeß der Baumwolle der Charakter der Doppelbrechung sich nicht plötzlich umkehrt. Er wandert vielmehr allmählich bei steigendem Stickstoffgehalt von positiv durch Null nach negativ.

Genauere quantitative Bestimmungen über die Stärke der Doppelbrechung in den einzelnen Fällen konnten an dem vorliegenden Material nicht vorgenommen werden, da die Fasern durch das Mahlen stark zerrissen waren. Es lag deshalb die Frage nahe, ob die längeren unzerstörten Fasern gleichmäßig nitriert sind oder in ihrer Längserstreckung verschiedene Nitrierungsstufen aufweisen. Solche Proben stellte mir die Pulverfabrik in Walsrode zur Verfügung. Leider war darunter keine Probe, die weniger als 11,8 pCt. N aufwies. Bei diesen Proben bestimmte ich auch die Phasendifferenz mit Hilfe des Quarzkeil-Kompensator-Okulars nach Siedentopf.[5]) Als Lichtquelle benutzte ich die Quecksilberbogenlampe mit Lichtfiltern nach A. Köhler[6]) sog. Hageh-Lampe von C. Zeiß in Jena. Die Filter gestatten monochromatisches Licht der Wellenlängen 435 μμ, 546 μμ und 579 μμ von genügender Intensität herzustellen, so daß die Verschiebung der dunklen Streifen des Quarzkeils leicht abgelesen werden kann. Für die Phasendifferenz δ besteht bekanntlich die Formel: $\delta = \frac{d(n_2 - n_1)}{\lambda}$, worin d die Dicke der Faser, $n_2 - n_1$ die Stärke der Doppelbrechung und λ die Wellenlänge des zur Beleuchung benutzten Lichtes bedeutet. Da zur Untersuchung immer möglichst gleichdicke Fasern ausgewählt wurden, so darf die Dicke d als annähernd konstant angesehen werden, so daß also die Resultate untereinander direkt vergleichbar sind.

Die Proben ergaben folgendes Resultat:

Schießwolle mit 13,2 pCt. N: Die Doppelbrechung ist ziemlich stark; die Fasern sind gleichmäßig nitriert; sie leuchten zwischen gekreuzten Nicols blau auf. Es liegt negative Doppelbrechung vor.

Kollodiumwolle mit 12,2 pCt. N: Diese Probe ist ungleichmäßig nitriert, soweit man dies aus dem optischen Verhalten schließen kann. Es wurden immer nur Fasern ausgesucht, die ein gleichmäßiges Bild gaben. Sie leuchten im polarisierten Licht blau auf und sind negativ doppelbrechend.

B. N. Wolle für technische Zweke hat 11,9 pCt. N. Sie ist gleichmäßig nitriert. Zwischen gekreuzten Nicols leuchtet sie schwach blau auf; sie ist für 435 μμ noch negativ, dagegen für 549 μμ schon positiv doppelbrechend.

B. Wolle für technische Zwecke hat 11,8 pCt. N. Die Fasern leuchten zum größten Teil zwischen gekreuzten Nicols überhaupt nicht mehr deutlich auf, sie sind also für eine Farbe wenigstens isotrop.

Es konnte an diesen Proben festgestellt werden, daß die Fasern in ihrer ganzen Länge gleichmäßig nitriert waren, aber manchmal, wie bei der Kollodiumwolle, nicht alle Fasern im selben Grade. In diesem Falle finden sich neben höher nitrierten solche mit niedrigerem Stickstoffgehalt. Die Nitrozellulose ändert den Charakter ihrer Doppelbrechung bei etwa 11,8 pCt. N. Als Mittel der Phasendifferenz fand ich aus je acht Bestimmungen folgende Werte in Wellenlängen:

Probe	°/₀ N	435 μμ	579 μμ	546 μμ
Schießwolle . .	13,2	—9,20	—0,15	—0,11
Kollodiumwolle .	12,2	—0,08	—0,05	—0,03
B. N. Wolle . .	11,9	—0,05	0	+0,01
B. Wolle . . .	11,8	0	+0,05	+0,08

[1]) A. Herzog, Mikrophotographischer Atlas der technisch wichtigen Faserstoffe, pag. 44, 1908.

[2]) Zitiert nach der Tabelle von G. Quincke. Pogg. Annalen, 129, pag. 180, 1866.

[3]) A. Herzog, Zur Kenntnis der Doppelbrechung der Baumwollfaser. Ztschr. f. Kolloide 5, pag. 246—249, 1909.

[4]) Mit 13,2 pCt. Stickstoff ist sowohl Probe V aus der 1. Tabelle, wie H 146 aus der 2. Tabelle gemeint, mit 12,8 pCt. N desgl. Probe IV und H. 50.

[5]) Gebrauchsanweisung von Zeiß. Mikro 212.

[6]) A. Köhler, Ueber die Verwendung des Quecksilberlichtes für mikroskopische Arbeiten. Ztschr. f. wiss. Mikr. 27, pag. 329 bis 335, 1910.

Hieraus geht hervor, daß die Phasendifferenz bei hochnitrierter Baumwolle für alle drei Wellenlängen negativ ist. Bei der Stufe mit 11,8 pCt. N ist sie schon für $\lambda = 435$ μμ null, für die beiden andern aber positiv.

Versuche mit nitrierten Ramiefasern.

Die Baumwollfasern sind fast stets gedreht, eignen sich also weniger für Beobachtungen im polarisierten Licht. Die Ramiefaser zeigt diesen Uebelstand nicht. Nachstehende Versuche wurden mit nitrierten Ramiefasern angestellt, welche von der Pulverfabrik Troisdorf zur Verfügung gestellt wurden. Es wurden folgende Resultate erhalten:

1. Bei der Nitrierung sinkt die starke positive Doppelbrechung der Ramie, bis sie bei etwa 11,8 pCt. N zu Null wird; bei noch weiter steigendem Stickstoffgehalt nimmt die Doppelbrechung wieder zu, wird aber jetzt negativ.

2. Durch Ammoniumsulfid wird die Nitrozellulose wieder in reine Zellulose umgewandelt.

3. Die Faser der reinen Ramie hat das Indexellipsoid eines optisch zweiachsigen positiven Kristalls, während die hochnitrierte das eines optisch zweiachsigen negativen Kristalls aufweist.

4. Eine Dehnung der Fasern ruft positive akzidentelle Doppelbrechung hervor, einerlei, ob reine oder nitrierte Ramie vorliegt.

5. Die Achsen des Absorptionsellipsoides in künstlich gefärbten Fasern sind für nitrierte und reine Ramie gleich gelegen.

6. Die Lumineszenz der Fasern im UV-Licht von 300—400 μμ nimmt mit steigendem Stickstoffgehalt ab. Das ausgestrahlte Licht ist in allen Fällen am hellsten, wenn Faserrichtung und Polarisationsebene gekreuzt sind.

7. Die Absorption im ultravioletten Licht von 280 μμ Wellenlänge mimmt mit steigendem Stickstoffgehalt zu, aber nicht wesentlich, doch ist der Unterschied gegen reine Ramie sehr groß. Das durchgelassene Licht ist bei den hoch- und den niedrignitrierten Fasern am hellsten, wenn Faserrichtung und Polarisationsebene gekreuzt sind.

8. Phenol, Nelkenöl usw. kehren die negative Doppelbrechung der nitrierten Ramie in positive um, während andere Flüssigkeiten wie Thymol und Zedernholzöl sich nach dieser Richtung vollständig indifferent verhalten. Das Brechungsvermögen dieser Flüssigkeiten scheint demnach bei der Umwandlung des optischen Charakters keine maßgebende Rolle zu spielen.

9. Die Festigkeit der Fasern nimmt mit steigendem Stickstoffgehalt ab.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R. Patent Nr. 273482 vom 22. XI. 1912. Dr. Werner Esch in Hamburg: Verfahren zur Einführung von Eiweiß in Kautschuk. Es wurde gefunden, daß notorisch geringwertige und eiweißarme Kautschuke (auch Keutschukregenerate, Guttapercha und Balata) dadurch verbessert werden können, daß man ihnen künstlich Eiweiß in benzinunlöslicher Form einverleibt. Diese Einmischung muß aber derartig erfolgen, daß sich das eingeführte Eiweiß bei der Weiterverarbeitung des Kautschuks zu Gummiwaren nicht störend als Fremdkörper, z. B durch Korn-, Loch- oder Porenbildung, bemerkbar macht. Man verfährt darum folgendermaßen: Man stellt aus beispielsweise 15 Teilen gut entfettetem Eiweiß und 2 Teilen Aetzkalk oder 2 Teilen Magnesia usta unter Zuhilfenahme von wenig Wasser einen dicklichen Eiweißkleister her und mischt diesen Kleister in Kautschuk, der in der üblichen Weise warm vorgeknetet und darum plastisch geworden ist, ein, und zwar verwendet man beispielsweise für die angegebenen Mengen zwischen 100 und 150 Teile Kautschuk. Statt trockenen plastizierten Kautschuks kann man auch frisch gewaschenen, noch nassen und ebenfalls hinreichend plastischen Kautschuk verwenden, unter Berücksichtigung des Wassergehalts bei der Dosierung. Je geringer der zu behandelnde Kautschuk ist, um so leichter läßt sich in der Regel der Eiweißkleister einmischen. Das Mischen kann auf den gebräuchlichen heizbaren Mischwalzwerken erfolgen. Damit die Nachbehandlungsmittel gut zur Einwirkung gelangen können, empfiehlt es sich, nach beendetem Mischen den Kautschuk aus dem entsprechend enger gestellten Walzwerk in Form dünner Platten abzuziehen. Nach dem Einmischen des Eiweiß in den Kautschuk kann die Unlöslichmachung des Eiweiß entweder mit Rauch oder mit solchen Gerbstoffen erfolgen, die gleichzeitig schwerlösliche Kalk- bezw. Magnesiasalze bilden. Man kann auch eiweißarmen Kautschukmilchsäften den erwähnten Eiweiß-Kalk- bezw. Eiweiß-Magnesia-Kleister zusetzen und alsdann durch Einwirkenlassen von Gerbstofflösungen, die schwerlösliche Kalk- bezw. Magnesiasalze bilden, oder durch Einleiten von Rauch einen Kautschuk zur Abscheidung bringen, der reich an benzinunlöslichem Eiweiß ist. Diesen Kautschuk walzt man dann in der üblichen Weise aus und bringt ihn zur Trockne, vorteilhaft wieder durch Rauchgase. K.

Britisches Patent Nr. 7457/1912. Obatchestvo Prazvoidstva & Torgovli Izdeliami „Bogatyr" und Iwan Ostromislensky in Moskau. Chlor- unn Bromadditionsprodukte der Kohlenwasserstoffe der Divinylreihe werden in Lösung oder in freiem Zustande der Einwirkung von Metallen oder Metallmischungen oder -Amalgamen mit oder ohne Kontaktstoffe und Hitze, Sonnenlicht, ultravioletten Strahlen usw. behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 465047. Wladimir Plinatus. Verfahren zur Herstellung von kautschuk-, horn- oder elfenbeinähnlichen Stoffen, ausgehend von kolloidalen oder Eiweiß-Stoffen vegetabilischer oder animalischer Herkunft, die man im Vakuum nach eventuellem Zusatz anderer Stoffe behandelt. Die Behandlung erfolgt mit Estern höherer Alkohole und man setzt Naphthalin, Schwefel, Destillationsprodukte, Harze, geschwefelte Oele usw. zu K.

Französisches Patent Nr. 465048. Wladimir Plinatus: Verfahren zur Herstellung horn- oder elfenbeinartiger Stoffe, ausgehend von Eiweißstoffen und Estern höherer Alkohole. Man fügt zu Eiweiß, Kasein oder dgl. neutrale oder saure Ester höherer Alkohole mit organischen oder Fettsäuren. K.

D. R. Patent Nr. 273261 vom 23. VIII. 1912. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft in Berlin: Verfahren zur Herstellung eines unschmelzbaren Kondensationsproduktes aus Phenolen und Formaldehyd unter Verwendung von Chlor als Kondensationsmittel. Es wurde durch eingehende Versuche festgestellt, daß, falls Chlor als Kondensationsmittel benutzt worden ist, ein Zusatz von Chilisalpeter einen weiteren unerwünschten Umsetzungsprozeß verhindert und die etwa doch gebildeten zerstörenden Stoffe unschädlich macht. Bei genauer Befolgung der nachstehenden Angaben ist es möglich, Formstücke herzustellen, die in ihrem Verhalten gegen mechanische Einflüsse und gegen den elektrischen Strom keinerlei Veränderungen unterliegen. Als besonders vorteilhaft hat sich bei dem zweistufigen Kondensationsverfahren die folgende Methode erwiesen: Man läßt 34 Teile Formaldehyd (als 40prozentige wässerige Lösung) und 46 Teile Phenol (kristallisiert) mit 0,8 Teilen Chlor bei 45 bis 55° C. kondensieren und setzt nach einiger Zeit, jedoch erst wenn die Flüssigkeit einigermaßen klebrig geworden ist, 20 Teile Formaldehyd (als 40prozentige wässrige Lösung) und 0,5 Teile Chilisalpeter hinzu und erhöht nach einigen Stunden die Temperatur allmählich auf 70 bis 80° C., bis eine dickflüssige, transparente, stark klebrige Masse entsteht. Die Farbe des vollkommen getrockneten Kondensationsproduktes ist rotbraun, sein spezifisches Gewicht 1,25. Durch Erhitzen auf über 120° C wird es unschmelzbar. Es löst sich dann nur in heißer Salpetersäure. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

Oesterreichisches Patent Nr. 64424. Emil Pollaczek in Florenz: Verfahren zur Herstellung eines Kleb- und Imprägnierstoffes aus Sulfit-Ablauge. Die mit Kalk versetzte Ablauge wird soweit eingedampft bis sich Schaumbildung zeigt, worauf sie tropfenweise mit einem schweren Erdöldestillat versetzt wird, das den überschüssigen Kalk einhüllt und mit diesen entfernt wird. Hierauf engt man die Lauge weiter ein, setzt wieder Schweröl zu, läßt erkalten, setzt abermals Schweröl und Kalkbrei zu und kocht. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 64394. Heinrich Kopletz in Wien: Verfahren zum Aufkleben oder Aufkitten von Gegenständen aus Kork, Holz u. dgl. auf Metallflächen. Auf der Metallfläche wird zuerst salpetersäurehaltige, tierische Leimlösung zum Eintrocknen gebracht und dann die so vorpräparierte Metallfläche mit dem aufzuklebenden Gegenstande unter Anwendung einer gewöhnlichen — eventuell mit Alkohol, Glyzerin, Zinkweiß usw. versetzten — Leimlösung vereinigt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1085919. August V. Kirkeby in West Nutley, New Jersey: Anheftendes Klebemittel. Man mischt venetianisches Terpentin, Glukose und Alkali oder Erdalkali. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1086149. Alois Löw in Wien und Ernst Fischer in Charlottenburg: Verfahren zur Herstellung von Leim, Gelatine u. dgl. Man behandelt Knochen mit Dampf bei einem Druck von 2½ bis 3 Atmosphären nicht länger als 15 Minuten, worauf man die Masse einem Vakuum unterwirft. K.

Französisches Patent Nr. 464437. Franz Heekmann: Verfahren zur Herstellung von pulverförmigem Leim für Malereien mit Wasserfarben im Innern und Aeußern (von Gebäuden). Man mischt gelöschten Kalk in Pulverform, Zucker, Dextrin, Gummi arabikum und pulverförmiges Magnesiumsulfat zusammen. K.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R. Patent Nr. 273362 vom 23. III. 1913. Gummi (Foreign) Limited in Westminster, England: Verfahren zur Herstellung homogener Massen aus Kolloiden, Glyzerin und Mineralölen. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung homogener elastischer Massen aus Kolloiden, wie Leim, Gelatine o. dgl., hygroskopischen Stoffen, wie Glyzerin oder Chlorcalcium, und Mineralölen. Die hergestellten Massen, die mit Bichromaten gehärtet werden, sollen zum Ersatz für Kautschuk u. dgl. in bekannter Weise dienen. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß den genannten Stoffen vor der Härtung mit Bichromaten Dextrin zugesetzt wird. Dieser Zusatz hat den Zweck, das in der Gesamtmischung enthaltene Wasser aufzunehmen und dadurch eine gleichmäßige Verteilung des Oeles in der Masse zu ermöglichen. Es gelingt durch diesen Zusatz, daß eine ganz innige Vermischung des Oeles mit

dem Leim-Glyzeringemisch herbeizuführen, so daß eine vollkommen homogene Masse erhalten wird. Die zur Anwendung gelangenden Mengen von Oel und Dextrin können wechseln, jedoch werden zweckmäßig 10 bis 30 kg Mineralöl auf je 30 kg Gelatine und Glyzerin angewandt. Die Menge des Dextrins kann etwa die Hälfte derjenigen des Mineralöls betragen. Zweckmäßig vermischt man zunächst das Dextrin gründlich mit dem Mineralöl und rührt erst dann diese Mischung in die aus Gelatine und Glyzerin erhaltene ein. Die dadurch erhaltene homogene Masse wird dann in der üblichen Weise durch Bichromat gehärtet. Vor der Härtung können der Mischung Faserstoffe, wie Zellulose, Haar, gesponnenes Glas u. dgl. als Füllmaterial zugesetzt werden. K.

D. R. Patent Nr. 273774 vom 1. IV. 1913. Dr. Julius Ephraim in Berlin: Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften des synthetischen Kautschuks. Es ist gelungen, ein Verfahren zur Verarbeitung von klebrigen Sorten des synthetischen Kautschuks (z. B. Isoprenkautschuk, eventuell hergestellt unter Verwendung von anorganischen oder organischen Superoxyden) aufzufinden, welches eine leichte Reinigung desselben von fremden Beimengungen ermöglicht, die Klebrigkeit vollkommen beseitigt, die weitere Verarbeitung bei der Vulkanisation bedeutend erleichtert, gegen Harzigwerden beim Liegen in der Luft schützt und den Kautschuk leicht transportabel macht. Alle technisch wertvollen Eigenschaften des Ausgangsmaterials werden dabei bedeutend erhöht. Dieses Verfahren besteht darin, daß der Kautschuk nach Zusatz von Schwefel eine verhältnismäßig kurze Zeit ohne Luftzutritt auf die Vulkanisationstemperatur erwärmt wird. Es findet dabei keine weitergehende Vulkanisation statt; der Kautschuk erwirbt jedoch eine ganze Reihe von sehr wertvollen Eigenschaften. In der Technologie des natürlichen Kautschuks wird ein derartiger Vorgang Anvulkanisation genannt. Die Menge des Schwefels kann in sehr weiten Grenzen von 0,5 bis 10 Prozent und mehr schwanken. Die Vulkanisationstemperatur beträgt von 110° bis 140° und mehr. Die zu dieser Bearbeitung erforderliche Zeit wird durch den Reinheitsgrad und den Klebrigkeitsgrad des Ausgangskautschuks bedingt. Für gewöhnlich genügt eine Erwärmung während ¾ Stunden, manchmal jedoch sind 1 bis 1½ Stunden und mehr erforderlich. Die Gegenwart von gewissen Harzen, stickstoffhaltigen Stoffen, Hydroxylverbindungen oder hochmolekularen Säuren, wie z. B. von Zuckern, β- oder α-Naphtolen, α- oder β-Naphtylaminen, Kolophonium, Steinkohlenteer usw. im synthetischen Kautschuk erhöht bedeutend die wertvollen Eigenschaften des Endproduktes. Der nach beschriebener Bearbeitung erhaltene Kautschuk behält seine frühere Eigenschaft, beim Walzen eine plastische dünne Schicht zu bilden, verliert aber dabei vollkommen seine frühere Klebrigkeit. Das Walzen kann nunmehr bei erhöhter Temperatur (bis 60°) vorgenommen werden. Beispiel 1: Ein homogenes Gemisch aus 100 g klebrigem und feuchtem Kautschuk, 2 g Schwefel, 10 g Magnesiumoxyd und 2 g hartem Aldehydharz werden wie in Beispiel 1 und 2 bearbeitet. Beispiel 2: 100 g Dimethylerythrenkautschuk werden nach Bearbeitung mit Dampf mit 1 g sublimiertem Schwefel zu einer einheitlichen Masse vermischt; alsdann wird diese Mischung in einem hermetisch geschlossenen Gefäße erhitzt, aus welchem vorher die ganze Luft herausgetrieben wird. Die Erwärmung dauert 10 bis 20 Minuten bis 135°. Der auf diese Weise erhaltene Kautschuk ist gar nicht klebrig; im Gegensatz zum Ausgangsprodukt wird er außerdem in der Luft ohne geringste Aenderung aufbewahrt. K.

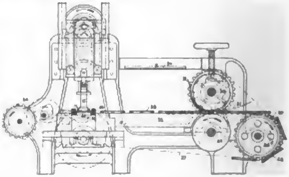
D. R. Patent Nr. 273192 vom 3. VI. 1913. Joh. Jak. Buser in Zürich: Verfahren zur Herstellung harzähnlicher Produkte. Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung harzähnlicher Kondensationsprodukte durch Behandlung von Mischungen von Phenolen und Faktis mit Formaldehyd, seinen Polymeren oder mit Formaldehyd entwickelnden Substanzen. Es resultiert ein billiges, festes, unlösliches, unschmelzbares, unhygroskopisches, harzähnliches Produkt von hoher elektrischer Isolationsfähigkeit, welches sich leicht polieren, sägen, drehen und in jeder Weise bearbeiten läßt und von den meisten Reagenzien nicht angegriffen wird. Die Reaktion kann leicht kontrolliert und in jedem gewünschten Stadium abgebrochen werden, um Zwischenprodukte zu erzielen. Beispiel: 120 Gewichtsteile Faktis werden in 300 Gewichtsteilen Phenol aufgelöst und mäßig erhitzt bis zur vollkommenen Lösung. In diesem Stadium werden 320 Gewichtsteile Formaldehyd beigefügt, das Gemisch auf 100 bis 125° C. erhitzt bis das sich ausscheidende Wasser ausgetrieben ist und eine viskose halbplastische Flüssigkeit entsteht. Setzt man das Erhitzen fort, so wird die Masse dicker, vollkommen plastisch und in den üblichen Lösungsmitteln löslich. Bei weiterem Erhitzen, insbesondere in einem passenden Kondensierapparat, erhärtet die plastische Substanz allmählich zu einer homogenen, festen Masse, welche unlöslich, unschmelzbar, unhygroskopisch ist und von den meisten Reagenzien nicht angegriffen wird. In gewissen Fällen ist es erwünscht, die zur Bildung des plastischen Zwischenproduktes erforderliche Temperatur zu erhöhen, wodurch der Prozeß beschleunigt wird; in solchen Fällen ist es jedoch angezeigt, die Reaktion unter Druck vorzunehmen, um das Entweichen von Gasen und das Bilden von Luftblasen, das die Entstehung poröser Endprodukte zur Folge hätte, zu vermeiden. K.

D. R. Patent Nr. 273708 vom 26. V. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln a. Rh.: Verfahren zur Darstellung eines als Kautschukersatzmittel brauchbaren Produkts. (Zusatz zum Patent 250920.) Durch Patent 250920 ist ein Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz geschützt, das darin besteht, daß man das von Kondakow im Journal für praktische Chemie Bd. 64, S. 109/110, beschriebene Produkt mit basischen Agenzien behandelt. Es wurde nun gefunden, daß durch Zusatz von natürlichem Kautschuk zu dem Kondakowschen Produkt ebenfalls ein brauchbarer Kautschukersatz hergestellt werden kann. Das sonst krümelige und sehr schnell verharzende Material wird durch Mischen mit geringen Mengen dieses Körpers haltbar und technisch brauchbar. Vor der Behandlung mit basischen Agenzien hat das Verfahren den Vorzug der Verwendung einer nicht giftigen Substanz. Beispiel: 100 Teile Kondakowsches Produkt werden allmählich in 5 Teile Para-Kautschuk, der zu einem Fell ausgezogen ist, eingewalzt. Es entsteht ein gut haltbares Kautschukersatzmittel. K.

D. R. Patent Nr. 273235 vom 20. IV. 13. Dr. Fritz Mirow in Hamburg: Verfahren zur Verbesserung der bindenden Eigenschaften der löslichen Stärke. Auf die möglichst aufgeschlossene lösliche Stärke läßt man wässrige Chlor- oder Bromsäure längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur oder kürzere Zeit bei erhöhter Temperatur einwirken. K.

D. R. Patent Nr. 271904 vom 8. VIII. 1912. Globus Gummi-Asbestwerke G. m. b. H. in Ahrensbök: Verfahren zur Anordnung spiralförmiger Fadeneinlagen in Gummischeiben. Man stellt aus Metall oder einem anderen geeigneten Material Schablonen her, welche je eine, der Form der Einlage entsprechende Nut aufweisen. Die Schablonen können in der Mitte oder am Umfang passende Führungen aufweisen, damit die gewünschte Lage der Spiralfäden in bezug auf die Scheibenmitte und die übrigen Einlagen gesichert ist. Der Faden wird leicht in die Spiralnut eingeklebt, die Schablone dann bis auf die Oberfläche der Bodenschicht gesenkt, und diese hält infolge ihrer größeren Klebkraft den Faden fest und löst ihn aus der Nut. Dann wird eine neue Gummischicht aufgetragen und das Verfahren mittels einer anderen Schablone oder unter entsprechender Winkeldrehung der ersten wiederholt, bis man die erforderlichen Einlagen eingebracht hat. Hierauf wird die Deckschicht angebracht. Nun sind nicht allein alle Fäden an sich, sondern auch die einzelnen Fasern derselben völlig in Gummimasse eingebettet und ein späteres Lösen derselben unmöglich. H.

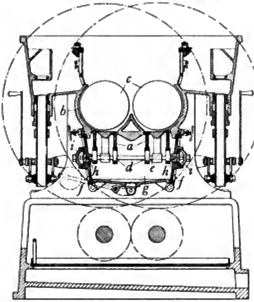
D. R. Patent Nr. 273560 vom 7. VII. 1911. Georg Philipp in Neukölln: Maschine zur Herstellung von Hohlkörpern aus Zelluloid oder ähnlichen Stoffen. Ueber zwei Kettenräderpaare 26, 26¹ sind endlose Ketten 27 geführt, an denen Formen 28 befestigt sind. Diese Ketten sind zwischen zwei Walzen 29, 30 hindurchgeführt, von denen die obere mit Schneidbacken besetzt ist, welche aus der zwischen Walze 29 und 30 oberhalb der Form eingebrachten Zelluloidplatte 31 der Formgestalt entsprechende Stücke ausschneiden und in die Form 28 hineindrücken. Bei der Weiterbewegung der Ketten im Sinne der an den Kettenrädern und der Walze 29 angebrachten Pfeile gelangen die Formen über einen Heizkasten 32 sowie unter eine Warmwasserbrause 34, so daß die Zelluloidstücke



erweicht werden. In diesem Zustande kommen sie mit den Formen über einem Preßgesenk 22 an, das sich unterhalb des am Kolben 15 befestigten Preßstempels 21 befindet. Die Form gelangt über das Gesenk, da die Kettenräder 26 ein entsprechendes Stück höher gelagert sind als die Räder 26¹. Beim Herabgehen des Preßstempels 21 wird die Form 28 auf das Gesenk 22 herabgedrückt und legt sich hier mit einer unteren Aussparung genau über einen hervorspringenden Rand des Gesenkes. Ein auf die Form aufgedrückter Ring 11 hält hierbei den Rand des Zelluloidwerkstückes fest. Bei weiterem Abwärtsgange des Preßstempels erfolgt sodann die Pressung des Werkstückes in die gewünschte Form, beispielsweise eine Halbkugel. Ist die Pressung ausgeführt, so treten aus dem Preßstempel in bekannter Weise angeordnete und angetriebene Schneidemesser heraus und schneiden den geformten Körper von dem in der Preßform gehaltenen Rand ab. Außerdem wird von unten gegen den geformten Körper kaltes Wasser gespritzt, so daß er erstarrt und in fertigem Zustande ausgeworfen wird. Beim nunmehr folgenden Aufwärtsgange des Preßstempels wird die Form wieder aus dem Gesenk 22 herausgehoben und bei der nächsten Vorwärtsbewegung der Ketten 27 um die Formentfernung durch eine neue mit einem Materialstück gefüllte Form ersetzt. H.

D. R. Patent Nr. 272398 vom 22. XII. 1912. John Edward Pointon in Westwood Works, Peterbourgh, Engl.: Maschine

zum Waschen von Kautschuk und ähnlichen Stoffen. Die gemäß der Erfindung von außen einstellbare Verschlußvorrichtung der bekannten Kautschuk-Waschmaschine besteht aus Platten a, deren obere Enden in Schlitze im Boden des Behälters b unterhalb der Walzen c passen, während die unteren Enden in Eingriff mit Exzenterscheiben d stehen, durch welche die Platten a gehoben oder gesenkt und dadurch die Oeffnungen im Behälter b verstellt werden können. Die Exzenterscheiben werden vorzugsweise auf gemeinschaftlichen



Wellen e angeordnet, welche in den Seitenplatten f des Schmutzganges g unterhalb des Behälters b gelagert sind. Die Wellenenden werden zweckmäßig in den in den Seitenwänden f drehbaren Lagern h befestigt, die durch einen Schlüssel gedreht werden können. Hierdurch erfolgt ebenfalls ein Verdrehen der Exzenterscheiben d, welche in Langlöchern der Platten a frei beweglich sind. Dies hat je nach der Drehrichtung der Wellen e ein Heben oder Senken der Platten und dadurch ein Verkleinern bezw. Vergrößern der Querschnittöffnungen im Boden des Waschbehälters zur Folge. Die Lager h sind durch abnehmbare Kappen i verdeckt. H.

Britisches Patent Nr. 13826/1913. Court Karl Friedrich Leo Groß in Soon (Norwegen): Verfahren zur Herstellung von synthetischem Kautschuk. Isopren wird im geschlossenem Gefäß unter Erhitzen mit Trioxymethylen behandelt. K.

Britisches Patent Nr. 1585/1913. Robert Markstein in Wien: Verfahren zur Erhöhung der Resonnanz von Holz. Das Holz wird zwischen Kautschukwalzen gewalzt, dann planiert und befeuchtet. K.

Britisches Patent Nr. 12773/1912. Francis Edward Matthews, Edward Halford Strange und Henry James Wheeler in London: Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder kautschukähnlicher Stoffe. Man mischt die Rohprodukte aus doppelt gebundenen Kohlenwasserstoffen, die 6 oder weniger als 6 Kohlenstoffatome besitzen, mit natürlichem Kautschuk, Gummi oder Harz oder Auszügen solcher. K.

Britisches Patent Nr. 8781/1913. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.: Die Vulkanisation kautschukähnlicher Massen. Man vulkanisiert die nach dem britischen Patent Nr. 975/1913 aus Butadien und seinen Homologen erhaltenen kautschukähnliche Produkte. K.

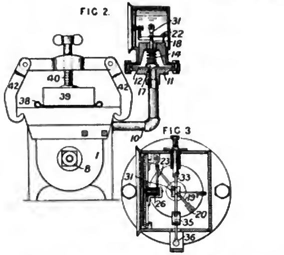
Britisches Patent Nr. 6668/1913. Albert Louis Camille Nodon in Bordeaux: Verfahren und Apparat zur elektrischen Behandlung von Zellulose oder solche enthaltenden Stoffen. Die zu behandelnden Stoffe werden zuerst mit Wasser und einer Kochsalzlösung imprägniert und dann die imprägnierten Stoffe der Einwirkung eines elektrischen Stromes ausgesetzt, wodurch die Stoffe nichtfaulend und fester werden. Der Apparat besteht aus einem zementierten mit zwei übereinander gelagerten Schichten, deren untere als Elektrode dient, während die obere mit zwei ähnlichen (leitenden) Lagen versehen ist, deren obere als andere Elektrode dient. K.

Britisches Patent Nr. 12233/1912. Samuel Blok in dem Haag und Salomon Benima in Amsterdam: Herstellung eines Füllstoffes für Kautschuk. Der Füllstoff wird hergestellt, indem man Fische oder dgl. in Wasser kocht, bis man die unlöslichen Bestandteile von den gelösten trennen kann, worauf der Rückstand nach Zusatz eines Konservierungsmittels zerkleinert wird. K.

Britisches Patent Nr. 28409 v. J. 1912. Ansel Clarington Hulbert in San Francisco: Selbsttätige Regelvorrichtung für elektrische Vulkanisiervorrichtungen oder andere Heizvorrichtungen. In dem Wasserbehälter 1 der Vulkanisiervorrichtung (Fig. 2) befindet sich eine wagerechte elektrische Heizspule 8, durch welche die zur Vulkanisierung der auf der ebenen Deckplatte des Dampfkessels 1 mittels einer Klemmvorrichtung 39, 40, 42 festgespannten Kautschukgegenstände 38 erforderliche Wärme erzeugt wird. An den Kessel 1 ist seitlich ein Rohr 10 angeschlossen, welches ein Gehäuse 11 trägt, das durch eine Membran 12 in zwei Kammern getrennt ist. Die untere steht mit dem Kessel in Verbindung, so daß in ihr der Kesseldruck herrscht, während in der oberen eine Feder 14 auf einem Stift 18 angeordnet ist, welche dem Kesseldruck entgegenwirkt. Je nach dem Kesseldruck wird demgemäß der Stift 18 nach oben verschoben. Dieser Stift ist mit einem Hebel 19 (Fig. 3) verbunden, dessen einer Arm in einer Führung 20 geführt ist, während der andere an einem Zahnradsektor 23 angreift, der mit

FIG. 2.

FIG 3



einem Zahnrade 26 eines über einer Skala spielenden Zeigers kämmt. Quer über dem Ende des Stiftes 18 ist ein Hebel 33 gelagert, der durch ein Gewicht 35 beständig nach unten gedrückt wird, so daß eine Platte 36 sich gegen einen Kontaktstift legt und der Stromkreis der Heizspule 8 geschlossen ist. Steigt der Kesseldruck über den zulässigen Betrag, dann tritt der Stift 18 mit seinem oberen Ende gegen ein Anschlagstück 31 aus Isolierstoff, welches an dem Hebel 33 sitzt, dieser wird daher gedreht und der Heizstrom durch Abheben der Platte 36 von dem zugehörigen Stift unterbrochen. Gleichzeitig zeigt der erwähnte Zeiger den Druck an. Infolge der Abstellung der Heizung sinkt nunmehr der Druck im Kessel, der Stift 18 senkt sich und die Kontaktteile kommen wieder in Berührung. Bei dieser Anordnung macht sowohl der Zeiger die erwünschte große Bewegung, so daß auch kleine Druckschwankungen erkennbar sind, andererseits ist die Kraft, mit der die Kontaktteile voneinander abgehoben werden, verhältnismäßig groß, es erfolgt daher eine sichere Trennung. H.

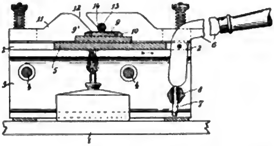
Französisches Patent Nr. 464533. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld: Verfahren, um die Vulkanisation von natürlichem oder künstlichem Kautschuk zu beschleunigen. Man führt die Vulkanisation in Gegenwart von Piperidin, seiner Homologen oder Derivate aus. K.

Französisches Patent Nr. 465345. Société Anonyme Nouvelle L'Oyonnithe: Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Man fügt dem Gemisch von Nitrozellulose, Kampfer und Alkohol Rizinusöl und Füllstoffe bei. K.

Französisches Patent Nr. 465306. Julius Stockhausen: Verfahren zur Herstellung elastischer oder plastischer Massen. Man erhitzt ein Gemisch von Gelatine, Glyzerin, Schwefel, Kampfer und Kolophonium o. dgl. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 63853. Franz Vorsager in Wien: Maschine zum Dessinieren von Federhalterhülsen und dgl. Auf einer Grundplatte 1 sind zwei am oberen Rande mit einer schwalbenschwanzförmigen Nut 2 versehene Ständer 3 befestigt, welche durch Distanzbolzen 4 in ihrer Lage gesichert sind. In den Nuten 2 ist eine Platte 5 geführt, die mit einem Handhebel 6 gelenkig verbunden ist. Dieser besitzt am unteren Ende einen Zapfen 7, der in einer drehbaren Welle 8 geführt ist. Eine auf ihrer oberen Fläche mit Gravierungen, erhabenen Verzierungen u. dgl. versehene Platte 9 ist mittels Bolzen 10 lösbar mit der Platte 5 verbunden, so daß sie leicht ausgewechselt werden kann. Auf den Ständern 3 sind unter Federwirkung stehende Backen 11 gelagert, welche mit je einem Schlitz 12 versehen sind, die schräg zur Bewegungsrichtung der Musterplatte 9 verlaufen und in einer lagerartigen Erweiterung endigen. Unterhalb der Platte 5 befindet sich eine Spirituslampe, die die Platte 5 und die auf ihr befestigte Musterplatte 9 erwärmt. Die zu bearbeitende Federhalterhülse 13 aus Hartgummi oder Zelluloid wird auf einen Dorn 14 aufgeschoben und dieser in die Schlitze 12 eingelegt. Die erwärmte Platte 5, welche sich bei gehobenem Handhebel 6 vor den Schlitzen 12 befindet, wird sodann durch Niederdrücken des Handhebels 6 in der Richtung des Pfeiles bewegt, wobei die Federhalterhülse 13 über Auflaufflächen 9[1] auf die Musterplatte 9 aufläuft und sich das Muster der Platte 9 in die Hülse 13 einpreßt. Der Dorn 14

ist dabei in den äußersten Enden der Schlitze 12 gelagert. Sodann wird der Dorn 14 mit der bereits gemusterten Federhalterhülse aus den Schlitzen 12 herausgehoben, mit einer neuen Hülse versehen und die Platte 5 mit der Musterplatte 9 durch Aufwärtsbewegen des



Hebels 6 in die Anfangsstellung zurückgeführt, wobei nun diese Hülse dessiniert wird. Es können auch in den Hacken 11 je zwei Schlitze 12 angebracht sein, so daß bei jeder Vor- und Rückwärtsbewegung der Platte 5 je zwei Hülsen dessiniert werden. H.

Oesterreichisches Patent Nr. 63222. August Nowotny in Prag: Messer zum gleichzeitigen Schneiden zweier Kämme. Das Messer hat eine Schneide von der doppelten Länge der zu schneidenden Kammzähne. Sie ist in der Mitte mit einem winkelförmig gestalteten Grat versehen, es werden daher gleichzeitig zwei Kämme ausgeschnitten. H

Schweizerisches Patent Nr. 63640. Hermann Zeumer in Karlsruhe: Formkern zur Herstellung von hohlen Gegenständen, insbesondere von Luftschläuchen für Luftradreifen. Der Formkern, welcher zur Herstellung von Gummibällen, Puppen, Luftschläuchen usw. dient, besteht aus einer mehrlagigen Spule aus biegsamem Band, z. B. Bindfaden. Der Gegenstand wird auf einem solchen Kern in bekannter Weise aufgebaut und das Ganze in eine Vulkanisierform eingelegt. Nach dem Vulkanisieren wird der gesamte Bindfaden aus dem fertigen Gegenstand herausgezogen, zu welchem Zweck man das Ende der Spule aus einem Loch herausragen läßt. H.

Schweizerisches Patent Nr. 64047. Louis Dautreppe in Brüssel: Verfahren zum Imprägnieren von Holz. Man imprägniert das Holz mit immer stärker werdenden Alkalisilikatlösungen mehrere Male. K.

Schweizerisches Patent Nr. 63821. Louis Collardon in Hanwell (Middlesex, Engl.): Verfahren zur Herstellung einer den Kautschuk ersetzenden Masse. Man mischt ein Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit einer Zellulosesubstanz. K.

Schweizerisches Patent Nr. 63885. Maurice Kind in Camden (New Jersey): Verfahren und Einrichtung zum kontinuierlichen Kühlen erstarrender flüssiger Stoffe. Man kühlt mittels eines gekühlten Luftstromes, der, nachdem er das Kühlgut (Leim, Gelatine) gut bespült hat, wieder gekühlt und dem Kühlgut von neuem zugeführt wird. Die Einrichtung besteht aus einem von isolierenden Winden allseitig umgebenen Raum, der durch eine Scheidewand in zwei an ihren Enden miteinander kommunizierende Kammern geteilt ist, von denen die eine den als Gießform ausgebildeten endlosen Formriemen und die andere eine Kühlvorrichtung für die Kühlluft enthält, die mittels eines Luftbewegers im steten Kreislauf durch die beiden Kammern geführt wird. K.

Schweizerisches Patent Nr. 63584. Dr. Henry Dreyfus in Basel: Verfahren zur Herstellung eines Zelluloidersatzes. Man unterwirft einen Zelluloseester, der mit Hilfe von Alkohol und Tetrachloräthan eine Lösung von 25 Teilen Zelluloseester bewirken kann, der Einwirkung eines Acetylenchlorids und verarbeitet das Produkt weiter auf den für die Zelluloidfabrikation üblichen Maschinen. K.

Schweizerisches Patent Nr. 63585. Dr. Henry Dreyfus in Basel: Verfahren zur Herstellung eines Zelluloidersatzes. Man behandelt einen Zelluloseester mit einem veresterten Phenol, das keine freie OH-Gruppe enthält und chemisch nicht auf den Zelluloseester einwirkt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1086361. Henry A. Gardner in Washington: Verfahren zur Herstellung einer Masse. Einem Füllstoff in feiner Verteilung enthaltendes Holzöl wird polymerisiert zu einem in den gewöhnlichen Harz- und Lacklösungsmitteln unlöslichen Produkt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1085416. Walther B. Harper in Lake Charles (Louisiana): Verfahren zum Extrahieren von Holz. Man destilliert das Holz mit Wasserdampf von geringer Spannung und Temperatur, wobei das Terpentin entweicht, dann kondensiert man die Dämpfe, trennt das Terpentin vom Wasser und destilliert hierauf das Holz mit überhitztem Dampf bei solcher Temperatur, daß die Oele ausgetrieben werden, kondensiert die Dämpfe, trennt die Oele vom Wasser und behandelt hierauf das Holz mit einem das Harz lösenden Kohlenwasserstoff. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Die Geschäftslage der deutschen Linoleumindustrie. Wie die Continental Linoleum Compagnie Aktiengesellschaft in Berlin auf Anfrage mitteilt, sei die Situation der Deutschen Linoleumindustrie augenblicklich keineswegs ungünstig. Die Materialpreise seien außer den Jutepreisen gefallen, und der Absatz wachse ständig. Speziell die Leinölpreise, die für die Linoleumindustrie von großer Bedeutung sind und die vor einigen Jahren noch recht hoch waren, sind erheblich gesunken. Sie gingen von 90 auf etwa 55 Mk. pro 100 kg zurück. Die Jutepreise dagegen sind gestiegen. Rohjute, die vor vier bis fünf Jahren 12 Pfund Sterling kostete, kostet heute 33 Pfund Sterling. Diese Erhöhung sei jedoch nicht so bedeutend, daß dadurch das Sinken der Leinölpreise illusorisch gemacht werde. Ferner sei zu berücksichtigen, daß die Fabriken durch Konventionsbildung die Sicherheit stetiger Preise erhalten hätten. Die Absatzsteigerung sei hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß heutzutage meistens massiv gebaut werde. Der Fußbodenbelag für den Massivbau sei aber Linoleum. Trotz der geringen Bautätigkeit habe sich eine nennenswerte Abschwächung im Absatz nicht gezeigt. Auch das Exportgeschäft bessere sich ständig. Während Deutschland 1910 noch Linoleumimport hatte, sei die Einfuhr neuerdings so gut wie gänzlich verschwunden; dagegen sei der Export auf 14 Millionen Mark gestiegen. Dadurch sei der Beweis geliefert, daß die deutsche Ware der ausländischen an Qualität mindestens gewachsen sei. Nur für bedruckte Ware habe England noch den Vorrang. Bedruckte Ware werde hauptsächlich in den Tropen gebraucht. Die deutsche Linoleumindustrie lasse England das Geschäft in bedruckter Ware und verlege sich beim Export mehr auf andere Fabrikate. Diese Darstellung ist insofern bemerkenswert, als damit die Linoleumindustrie aus der Rentabilitätsentwicklung der Gewerbe heraustritt, die mit dem Baumarkt in Verbindung stehen. Fast alle diese Gewerbe leiden sehr unter der Stagnation des Baumarktes, abgesehen von dem deprimierenden Einfluß, den die allgemein ungünstige Wirtschaftssituation ausübt.

Jute und Textilose. In Oesterreich-Ungarn ist zwischen dem Jutekartell und den Inhabern der Textilosepatente (Textilose ist ein Juteersatzstoff aus Papier und Baumwollabfällen) ein langjähriger Vertrag zustandegekommen. Textilose Patentinhaberin ist die Deutsch-Oesterreichische Textilosegesellschaft m. b. H. in Berlin („Doet"), an der die Firma Friedländer-Fuld in Berlin hauptbeteiligt sein soll. Die „Doet" hat zur Ausnützung der Patente gemeinsam mit dem österreichischen Jutekartell die Oesterreichische Textiloseindustrie-A.-G. in Wien mit $2^1/_2$ Mill. Grundkapital gegründet; an beiden Unternehmungen sind das Kartell und die „Doet" je zur Hälfte beteiligt. Die „Doet" verkaufte dem Kartell sämtliche Patentrechte für Oesterreich und Rumänien für Textilose-Garne und Textilose-Gewebe. Das Jutekartell hat dafür die Verpflichtung übernommen, 15 Jahre lang jährlich 400000 K, zusammen also sechs Millionen Kronen für die Ausnutzung der Rechte an die „Doet" zu zahlen. Die beiden österr. und ungarischen Textiloseindustrie-Aktiengesellschaften haben mit dem Kartell einen Lieferungsvertrag abgeschlossen, nach dem das Jutekartell die Verpflichtung hat, 500 Wagen im ersten Jahre und steigend bis 1500 Wagen im 15. Jahr abzunehmen. Für die Lieferung wurde ein Grundpreis von 51 Heller per Kilo Garn festgesetzt bei einem Rohjutepreis von 15 Pfund Sterling; steigt der Rohjutepreis, so steigt auch der Abnahmepreis entsprechend. Es wurden Papierlieferungsverträge mit der Henkell-Donnersmarckschen Papierfabrik in Frantschay und mit der Elbmühle abgeschlossen. Doch konnte — und das ist die brüchige Stelle des Jute-Textilose-Rings! — das Papier, auf das die Baumwollabfälle aufgetragen werden, bisher nicht in der erforderlichen Qualität geliefert und brauchbare Textilose-Säcke zum Ersatz der Jutesäcke bisher nicht hergestellt werden. Das Jutekartell weigert sich daher, die ausgemachten Patentgebühren zu zahlen, und es droht ein Rechtsstreit zwischen dem Kartell und den Patentinhabern. Die Mängel des Papiermaterials konnten bis jetzt noch nicht behoben werden. Es besteht also vorerst noch keine Aussicht, die Sackindustrie von Indien unabhängig zu machen. Hiezu schreibt die **Deutsch-Oesterreichische Textilose-Gesellschaft m. b. H., Berlin.** „In der Generalversammlung der „Ersten Oesterreichischen Jute-Industrie A.-G." wurden Erklärungen über den zwischen der Deutsch-Oesterreichischen Textilose-Ges. m. b. H. und dem österreichischen Jutekartell getätigten großen Vertrag abgegeben, die in wichtigen Punkten den Tatsachen nicht entsprechen. Es wird darin nicht gesagt, daß das in Oesterreich zur Verfügung gestellte Papier die Herstellung brauchbarer Textilosesäcke unmöglich mache; es ist jedoch erwiesen, daß aus diesem Papier gleich gute, sogar bessere Textilosegarne hergestellt werden können, als in irgendeiner der außerhalb Oesterreichs bestehenden 7 Textilosefabriken. Und daß aus solchen Garnen brauchbare Säcke erzeugt werden können, geht wohl unwiderleglich daraus hervor, daß die Produktion dieser Fabriken jährlich ca. 7 Mill. Kilogramm beträgt, die in der Hauptsache als Säcke, zum Teil reine Textilosesäcke, zum Teil Säcke aus Textilose und Jute gemischt, Absatz finden; Erweiterungen dieser Fabriken, sowie neue große Fabriken sind im Bau. Wenn daher seitens des österreichischen Jutekartells Bemühungen gemacht werden, den übernommenen vertraglichen Verpflichtungen nicht nachzukommen und infolgedessen zwischen dem österreichischen Jutekartell und der Textilosegruppe ein umfangreicher Rechtsstreit auszubrechen droht (es handelt sich um Gar-

abnahmeverpflichtungen seitens des Kartells in der Höhe von ungefähr K 120 Mill.), so müssen die Gründe dafür anderswo zu suchen sein, als in der Papierqualität."

Der deutsche Außenhandel mit Kunststoffen im Jahre 1913 und den Vorjahren. (Fortsetzung.)

	Maßstab	1913	1912	1911
Statistische Nummer 504. Wachstuch.				
Einfuhr aus:				
Großbritannien	Dz.	1781	2067	1903
	Wert	—	483	452
Oesterreich-Ungarn	Dz.	—	101	74
	Wert	—	27	91
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	262	193	154
	Wert	—	45	37
Ausfuhr im ganzen	Dz	**11 502**	**10 170**	**9055**
	Wert	**2551**	**2193**	**2051**
Davon nach:				
Belgien	Dz.	583	543	399
	Wert	—	116	87
Dänemark	Dz.	716	644	596
	Wert	—	130	121
Frankreich	Dz.	988	1000	787
	Wert	—	257	203
Großbritannien	Dz.	453	134	194
	Wert	—	29	59
Italien	Dz.	—	120	92
	Wert	—	45	32
Niederlande	Dz.	984	808	937
	Wert	—	148	175
Norwegen	Dz.	—	126	127
	Wert	—	32	33
Oesterreich-Ungarn	Dz.	710	538	391
	Wert	—	131	108
Rumänien	Dz.	—	303	166
	Wert	—	55	31
Rußland	Dz.	—	92	138
	Wert	—	33	53
Finland	Dz.	—	148	133
	Wert	—	30	28
Schweden	Dz.	—	413	472
	Wert	—	115	135
Schweiz	Dz.	1748	1653	1509
	Wert	—	327	304
Serbien	Dz.	—	29	23
	Wert	—	6	7
Spanien	Dz.	—	292	371
	Wert	—	64	87
Britisch-Indien	Dz.	—	502	262
	Wert	—	69	39
Japan	Dz.	—	29	36
	Wert	—	9	6
Siam	Dz	—	15	19
	Wert	—	2	4
Argentinien	Dz.	—	316	318
	Wert	—	63	75
Brasilien	Dz.	—	392	472
	Wert	—	108	128
Chile	Dz.	1055	883	702
	Wert	—	168	132
Kuba	Dz.	—	146	65
	Wert	—	28	15
Mexiko	Dz.	—	137	112
	Wert	—	31	24
Peru	Dz.	—	82	83
	Wert	—	16	15
Uruguay	Dz.	—	48	43
	Wert	—	13	13
Statistische Nummer 505a. Gewebe, durch Ueberstreichen oder Tränken mit Oelfirnis oder mit Stoffen metallischen Ursprungs, durch Teeren oder sonst eine Behandlung mit anderen Stoffen als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht, grobe auch Schiefertuch.				
Einfuhr im ganzen	Dz.	**690**	**772**	**749**
	Wert	**95**	**104**	**101**
Davon aus:				
Frankreich	Dz.	8	18	10
	Wert	—	3	1
Großbritannien	Dz.	678	705	711
	Wert	—	97	96
Ausfuhr im ganzen	Dz.	**11 219**	**9076**	**8305**
	Wert	**2390**	**1910**	**1871**
Davon nach:				
Belgien	Dz.	—	317	209
	Wert	—	43	41
Dänemark	Dz.	1146	1181	1695
	Wert	—	258	360
Bulgarien	Dz.	—	49	48
	Wert	—	9	9
Frankreich	Dz.	—	79	72
	Wert	—	18	18
Großbritannien	Dz.	614	180	82
	Wert	—	51	23
Italien	Dz.	363	727	1010
	Wert	—	173	223
Niederlande	Dz.	1205	1008	1066
	Wert	—	182	203
Oesterreich-Ungarn	Dz.	—	202	183
	Wert	—	49	48
Norwegen	Dz.	1183	769	606
	Wert	—	143	110
Rußland	Dz.	—	124	341
	Wert	—	49	157
Schweden	Dz.	—	493	576
	Wert	—	101	114
Schweiz	Dz.	—	570	509
	Wert	—	128	115
Rumänien	Dz.	—	27	38
	Wert	—	7	12
Serbien	Dz.	—	7	6
	Wert	—	1	1
Spanien	Dz.	—	47	23
	Wert	—	11	5
Deutsch-Ostafrika	Dz.	—	82	91
	Wert	—	17	21
Deutsch-Südwestafrika	Dz.	—	63	79
	Wert	—	14	17
Kamerun	Dz.	—	31	43
	Wert	—	6	9
China	Dz.	—	41	7
	Wert	—	5	1
Niederländisch-Indien	Dz.	—	60	78
	Wert	—	10	13
Argentinien	Dz.	2357	1405	375
	Wert	—	258	92
Mexiko	Dz.	—	42	27
	Wert	—	13	8
Brasilien	Dz.	—	291	204
	Wert	—	70	46
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	—	237	128
	Wert	—	58	30
Statistische Nummer 505b. Gewebe durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht, andere als grobe.				
Einfuhr im ganzen	Dz.	**799**	**775**	**645**
	Wert	**168**	**163**	**135**
Davon aus:				
Belgien	Dz.	295	275	225
	Wert	—	58	47
Großbritannien	Dz.	273	279	171
	Wert	—	59	36
Ausfuhr im ganzen	Dz.	**1540**	**2648**	**2463**
	Wert	**495**	**709**	**743**
Davon nach:				
Belgien	Dz.	—	41	29
	Wert	—	11	10
Dänemark	Dz.	104	225	188
	Wert	—	65	47
Großbritannien	Dz.	—	43	50
	Wert	—	4	18
Italien	Dz.	—	94	270
	Wert	—	60	62
Niederlande	Dz.	—	285	131
	Wert	—	72	35
Oesterreich-Ungarn	Dz.	—	60	42
	Wert	—	29	18
Norwegen	Dz.	—	167	402
	Wert	—	37	87
Rußland	Dz.	—	24	31
	Wert	—	13	13
Schweden	Dz.	—	27	25
	Wert	—	12	10
Schweiz	Dz.	—	214	250
	Wert	—	55	61
Spanien	Dz.	—	23	21
	Wert	—	6	5
Argentinien	Dz.	14	540	208
	Wert	—	130	44

	Maßstab	1913	1912	1911
Brasilien	Dz.	—	202	278
	Wert	—	50	67
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	—	32	16
	Wert	—	8	7
Statistische Nummer 506. Gewebe mit Zellhorn usw. überstrichen (Pagamoid).				
Einfuhr im ganzen	Dz.	**143**	**78**	**83**
	Wert	**61**	**34**	**35**
Davon aus:				
Großbritannien	Dz.	31	25	37
	Wert	—	11	15
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	34	42	37
	Wert	—	19	16
Ausfuhr im ganzen	Dz.	**1523**	**508**	**290**
	Wert	**624**	**218**	**111**
Davon nach:				
Großbritannien	Dz.	77	59	23
	Wert	—	31	12
Oesterreich-Ungarn	Dz.	—	37	24
	Wert	—	27	18
Schweiz	Dz.	203	64	48
	Wert	—	29	20
Linoleum.				
Statistische Nummer 508a. Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, im Stück als Meterware oder abgepaßt, auch mit Unterlagen von groben Gespinstwaren oder anderen Stoffen, in der Masse einfarbig, unbedruckt.				
Einfuhr im ganzen	Dz.	**1107**	**410**	**274**
	Wert	**66**	**25**	**16**
Davon aus:				
Großbritannien	Dz.	204	347	264
	Wert	—	21	16
Ausfuhr im ganzen	Dz.	**70 390**	**52 600**	**43 846**
	Wert	**4177**	**3316**	**2652**
Davon nach:				
Belgien	Dz.	—	1031	615
	Wert	—	70	35
Dänemark	Dz.	5354	3413	3556
	Wert	—	207	195
Finland	Dz.	—	358	273
	Wert	—	26	21
Frankreich	Dz.	—	1300	1305
	Wert	—	82	85
Großbritannien	Dz.	8442	3283	2466
	Wert	—	251	168
Niederlande	Dz.	3258	3693	3438
	Wert	—	238	229
Oesterreich-Ungarn	Dz.	2138	2245	2229
	Wert	—	155	159
Rumänien	Dz.	—	405	462
	Wert	—	31	28
Schweden	Dz.	—	553	530
	Wert	—	41	32
Schweiz	Dz.	3918	3205	2936
	Wert	—	207	194
Spanien	Dz.	—	397	276
	Wert	—	38	20
Türkei	Dz.	—	371	194
	Wert	—	22	13
China	Dz.	—	448	241
	Wert	—	28	17
Japan	Dz.	2968	3599	4177
	Wert	—	224	258
Argentinien	Dz.	—	301	310
	Wert	—	21	20
Chile	Dz.	—	235	61
	Wert	—	15	4
Brasilien	Dz.	—	573	134
	Wert	—	36	11
Kanada	Dz.	—	110	.
	Wert	—	8	.
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	36 023	24 977	19 607
	Wert	—	1472	1093
Statistische Nummer 508b. Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, im Stück als Meterware oder abgepaßt, auch mit Unterlagen von groben Gespinstwaren oder anderen Stoffen, in der Masse einfarbig, bedruckt.				
Einfuhr im ganzen	Dz.	**239**	**227**	**165**
	Wert	**16**	**15**	**11**
Davon aus:				
Großbritannien	Dz.	111	187	107
	Wert	—	13	7
Ausfuhr im ganzen	Dz.	**18 511**	**17 873**	**14 111**
	Wert	**1335**	**1305**	**1019**
Davon nach:				
Belgien	Dz.	—	1073	453
	Wert	—	89	31
Dänemark	Dz.	—	620	650
	Wert	—	53	45
Finland	Dz.	—	601	512
	Wert	—	43	37
Frankreich	Dz.	1199	1778	1674
	Wert	—	137	123
Großbritannien	Dz.	—	431	27
	Wert	—	26	2
Niederlande	Dz.	6459	5272	3434
	Wert	—	372	232
Norwegen	Dz.	—	512	553
	Wert	—	34	37
Oesterreich-Ungarn	Dz.	—	867	958
	Wert	—	66	90
Rumänien	Dz.	—	206	387
	Wert	—	15	26
Schweden	Dz.	2505	2776	2859
	Wert	—	186	178
Schweiz	Dz.	1780	1587	1535
	Wert	—	124	136
Argentinien	Dz.	—	165	130
	Wert	—	14	10
Brasilien	Dz.	—	411	134
	Wert	—	33	13
Chile	Dz.	—	378	153
	Wert	—	27	11
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	—	16	223
	Wert	—	1	16
Statistische Nummer 509. Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, im Stück als Meterware oder abgepaßt, auch mit Unterlagen aus groben Gespinstwaren oder anderen Stoffen, in der Masse mehrfarbig.				
Einfuhr im ganzen	Dz.	**166**	**210**	**109**
	Wert	**14**	**18**	**9**
Davon aus:				
Frankreich	Dz.	.	59	4
	Wert	.	5	.
Großbritannien	Dz.	21	71	5
	Wert	—	7	
Ausfuhr im ganzen	Dz.	**88 039**	**90 421**	**84 903**
	Wert	**7571**	**7701**	**7190**
Davon nach:				
Belgien	Dz.	7375	7220	5100
	Wert	—	588	415
Dänemark	Dz.	7203	7747	6294
	Wert	—	681	539
Finland	Dz.	—	6929	5288
	Wert	—	598	436
Frankreich	Dz.	7748	6100	5762
	Wert	—	541	527
Großbritannien	Dz.	5025	5790	8998
	Wert	—	552	837
Niederlande	Dz.	7636	8431	7612
	Wert	—	721	622
Norwegen	Dz.	6364	5752	4108
	Wert	—	504	359

(Schluß folgt.)

Technische Notizen.

Azetylzellulose. Von der Firma L'Emaillite in Levallois Perret bei Paris erhalten wir folgende Zuschrift:

„Wir sehen in der Nummer vom 15. Mai der „Kunststoffe" S. 187 eine Bemerkung von Herrn Vieweg, wonach die Verwendung von Zelluloseazetatplatten für Flugzeugtragflächen ausgeschlossen ist. — Wir verweisen diesbezüglich auf die verschiedenen Publikationen in der Tages- und Fachpresse im Jahre 1912, — sowie auf die im Dezember 1913 stattgehabten Aerosalon in Paris, — wo die Existenz der mit Zelluloseazetatplatten, speziell armierten, vergl. belg. Pat. 209 561 ad oculos demonstriert wurde. Eine Photographie dieses Apparates liegt bei. — Außerdem beziehen wir uns

auf die Nummer vom 10. Januar 1914 der engl. Flugzeug-Zeitschrift „Flight", sowie auf die Nummer vom 17. Februar 1914 der Deutschen Luftfahrer-Zeitschrift, in welchen abermals mit Zelluloseazetatplatten bekleidete Flugzeuge beschrieben sind. — Endlich sei auch bemerkt, daß diese Apparate eine stattliche Anzahl von Kilometern zurückgelegt haben. — Herr Vieweg ist also mit seiner Behauptung im Irrtum. Wir bitten im Sinne des deutschen Preßgesetzes um Rektifikation.

Prüfung von Tierleim von Julius Fels, Sachverständiger der Leimbranche in Berlin. Die großen Preisunterschiede bei Angeboten von Leim haben meist ihren Grund in der Verschiedenheit der Ware. Wer gute Mittelware anzubieten hat, verlangt dafür in der Regel weniger als derjenige, der eine besondere Sorte auf den Markt bringt. Wie verschiedenartig Preis und Beschaffenheit sind, geht beispielsweise aus olgender Untersuchung hervor.

Ich wählte sieben Hauptleimproben. In der folgenden Tafel sind die Haupteigenschaften dieser sieben Proben ziffernmäßig verzeichnet:

Tafel 1

Nr. der Leimprobe	Preise für die 100 kg	Wassergehalt v. H.	Viskosität der 15 prozentigen Lösung bei 35° C.	Gallertfestigkeit	Schmelzpunkt in Graden C.	Erstarrungspunkt in Graden C.
1	118	14,60	3,86	1,2	22	20
2	98	15,49	4,12	2,1	24,5	20
3	114,50	15,40	4,29	0,7	27	22
4	104	16,52	2.69	2,0	23	18
5	116	16,45	3,38	1,5	21	18,5
6	102	15,80	2,64	2,0	21	19
7	100	16,54	2,19	2,5	22	18

Ordnen wir diese Proben nach ihrem aus diesen Ergebnissen gefolgerten Wert, so erhalten wir folgende Reihe:

Tafel 2

Güte	Probe	Preis für d. 100 kg M.
I	3	114,50
II	2	98,—
III	1	118,—
IV	5	116,—
V	4	104,—
VI	6	102,—
VII	7	100,—

Aus dieser Aufstellung geht deutlich hervor, daß Güte und Preis nicht Hand in Hand gehen. Das ist begreiflich, weil bei der Bewertung des Leimes außer den untersuchten Eigenschaften noch andere Umstände mitsprechen, wie Farbe, Reinheit usw.

Die unter dem Namen „Lederleim" gangbare Leimsorte wird aus ungegerbten Hautabschnitten hergestellt und soll folgerichtig stets als „Hautleim" bezeichnet werden. Eine ungleich bedeutendere Sorte ist der Knochenleim, der vornehmlich in der Papier- und Holzindustrie, aber auch in vielen anderen Gewerben täglich Verwendung findet. Er unterscheidet sich von Hautleim in erster Linie durch seine schwach saure Reaktion, zeigt aber im übrigen dieselben Eigenschaften wie Hautleim, welch letzterer stets eine mehr oder weniger starke alkalische Reaktion aufweist. Die in der eingangs aufgeführten Hautleimtabelle angegebenen Eigenschaften finden sich im Knochenleime ebenfalls vor, und man kann in vielen Fällen Hautleim von Knochenleim nur durch die Reaktion (ob alkalisch oder sauer) unterscheiden.

Nahezu alle Knochenleime reagieren sauer. Da es darunter aber auch Leime gibt, welche keine freie Säure enthalten, so ist das angegebene Unterscheidungsmerkmal nicht immer stichhaltig.

Nach obigem ist nicht jeder Hautleim wertvoller als Knochenleim, vielmehr überragt dieser an Güte viele Sorten von Hautleim, allgemein wird aber Hautleim höher bewertet. Man legt deshalb für Hautleim ungleich höhere Preise an als für Knochenleim und verwendet ersteren auch in vielen Fällen, in welchen man mit Knochenleim sparsamer auskäme. Der Grund hierfür liegt meistens in der Unkenntnis dieser Verhältnisse. Man hat in Verbraucherkreisen die Wasseraufnahmefähigkeit des Leimes als einen Maßstab für seine Güte und Ergiebigkeit angegeben und hinzugefügt, Hautleim nehme beispielsweise das Sechsfache seines Gewichtes beim Einweichen in kaltem Wasser an Wasser auf, Knochenleim aber z. B. nur das Dreifache. Abgesehen von der Unrichtigkeit dieser Behauptung ist es nicht angängig, einen solchen Satz allgemein aufzustellen. Angenommen aber, ein Hautleim, der das Sechsfache seines Gewichtes an Wasser aufnimmt, würde 100 M. die 100 kg kosten, und ein Knochenleim, der dies nur zur Hälfte tut, hätte einen Preis von 50 M., so müßte man folgern dürfen, daß dieser Hautleim zweimal so ergiebig sei, als dieser Knochenleim. Nach den von mir angestellten Versuchen ist aber im allgemeinen die Ergiebigkeit von Hautleim nicht doppelt so groß wie die von Knochenleim, sondern nur um $^1/_4$ bis $^1/_3$ größer. Das heißt: wenn mit 100 kg Knochenleim 100 Einheiten geleimt werden, so gestattet Hautleim bei gleichartiger Anwendung höchstens 150 Einheiten zu verbinden. Der Verbrauchswert des Hautleimes ist also $1^1/_2$ mal so groß wie der des Knochenleims, und wenn dieser 50 M. die 100 kg kostet, so dürfte Hautleim nicht mehr als 75 M. kosten. Daß er tatsächlich 100 M. kostet, ist nur dann gerechtfertigt, wenn es auf die Abwesenheit der sauren Reaktion im Leime und auf die dem Hautleim eigentümliche Geschmeidigkeit sowie auf die ihm oft eigene höhere Viskosität und Gallertfestigkeit ankommt. In Fällen, in welchen aber hierauf keine Rücksicht zu nehmen ist, verdient Knochenleim aus Gründen der Sparsamkeit den Vorzug.

Die in der ersten Tafel angeführten Eigenschaften eines Leimes lassen einen sicheren Schluß auf die Güte der Ware zu: Jener Leim ist unter sonst gleichen Verhältnissen der beste, dessen Viskosität, Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt am höchsten sind. Einen anerkannten Musterleim von höchsten Eigenschaften gibt es nicht, man muß also stets Vergleiche anstellen und sagt z. B.: dieser Leim ist besser oder schlechter als der, dessen Eigenschaften man bereits kennt.

Die wichtigste Eigenschaft von Leim ist dessen Bindekraft. Diese läßt sich nicht unmittelbar in Zahlen angeben, erfahrungsgemäß binden aber jene Leime am kräftigsten, welche die höchste Viskosität, den höchsten Schmelzpunkt und den höchsten Erstarrungspunkt besitzen. Man hat verschiedene Verfahren ersonnen, um die Bindekraft des Leimes zu bestimmen. Beispielsweise formt man Stäbchen aus gebranntem Gips, trocknet diese scharf, legt sie in eine 10 prozentige Leimlösung und trocknet sie dann bei 100° Celsius. Je mehr Belastungsgewicht erforderlich ist, um ein solches Stäbchen zu zerbrechen, desto größer soll die Bindekraft sein. Von anderer Seite wurde vorgeschlagen, Papierstreifen in eine Leimlösung zu tauchen, zu trocknen und dann auf der Zerreißmaschine das Belastungsgewicht bis zum Zerreißen des Papierstreifens festzustellen. Es ließen sich eine Reihe derartiger Vorschläge anführen, doch fand keines dieser Verfahren Eingang in die Praxis, weil die gewonnenen Ergebnisse zu unverläßlich waren.

Aus diesem Grunde untersucht man die Leime auf die eingangs erwähnten Eigenschaften und erfährt so indirekt die Bindekraft des Leimes. Wenn man zur Sicherheit die Bindekraft noch durch einen Versuch feststellen will, dann empfiehlt es sich, wie folgt vorzugehen:

250 g Leim werden mit 500 ccm Wasser gequollen und dann im Dampf- oder Wasserbade erwärmt, bis das Gesamtgewicht der Lösung noch $^5/_9$ vom ursprünglichen, nämlich 416 g beträgt. Dann schneidet man zwei Hölzer (je ein hartes und ein weiches) von 420 mm Länge und 40 qmm Querschnitt in der halben Länge durch, leimt die je erhaltenen 210 mm langen Stücke gleicher Art an den Stirnflächen mittels obiger Leimlösung kunstgerecht aneinander und trocknet 72 Stunden bei 17—20° C. Die zusammengeleimten, getrockneten Hölzer werden vorher an einer Stelle, die 180 mm von der Leimfuge entfernt ist, durchbohrt und derartig auf einem Tische befestigt, daß die Fuge frei und genau 10 mm vom Tischrande entfernt ist. Im Bohrloch wird eine Wagschale aufgehängt und zunächst mit 25 kg belastet. Dann werden von 5 zu 5 Minuten je 5 kg nachgegeben, bis Abbrechen in der Fuge erfolgt. Je mehr Belastungsgewichte dazu erforderlich sind, desto besser ist der Leim, und wenn man als Gegenprobe einen anerkannt guten Leim als Normalleim verwendet, erhält man vergleichbare Zahlen für die Klebfestigkeit der geprüften Leime.

Um dabei sicherer zu gehen und genauere Zahlen zu erhalten, wird man die Probe für jeden Leim mehrmals wiederholen, da selbst gleichartige Hölzer häufig nicht gleiche Struktur und gleiches Verhalten gegen Leim zeigen.

Im nachstehenden führe ich die Ergebnisse einer solchen Probe auf Bindekraft an:

Tafel 3

Leimsorte:	Holzart:	Bruchlast: kg	Im Mittel: kg
		51	
a	Fichte (weich)	53	52
b	"	73	
		78	75,.
a	Rotbuche (hart)	80	
		80	80
b	"	88	
		89	88,5

Die gefundenen Belastungswerte für weiches und hartes Holz geben einen Anhaltspunkt für die Beurteilung der Bindekraft des Leimes. Man ersieht daraus, daß die Leimsorte b der Sorte a überlegen ist.

Handelt es sich um ganz genaue Leimungsproben, so genügt das oben angegebene sogenannte Spandauersche Verfahren nicht. Es muß die Konzentration der zur Verbindung der Hölzer dienenden Leimlösung, die Temperatur des zu verbindenden Holzes und der Leimlösung und der Druck, unter welchem die Verbindung erfolgt, berücksichtigt werden.

Eine chemische Untersuchung des Leimes ist für den Fabrikbetrieb zu umständlich. Welche Bedeutung die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften hat, geht aus folgender Bemerkung in

Post's „Chem. techn. Analysen" hervor: „Von den zahlreichen im vorstehenden angeführten Verfahren hat sich bisher nur die Bestimmung der Viskosität nach Fels und die Ermittlung des Schmelzpunktes der Leimgallerte nach Kißling in der Leimfabrikation einzubürgern vermocht".

1. Viskosität des Leimes (Bestimmung nach Fels).

Das Englersche Viskosimeter ist mit einem Seitenzylinder versehen, mit dessen Hilfe man durch Ab- und Zugießen von heißem oder kalten Wasser das in dem äußeren Teile des Apparates befindliche Wasser bequem auf 35° C. stellen kann. In den inneren Teil des Apparates bringt man 240 ccm Wasser von 35° C., nachdem man vorher den Holzstab senkrecht und fest in die Mittelöffnung eingepaßt hat. An der Hand einer Stopp- oder einer gewöhnlichen, mit Minutenzeiger versehenen Uhr stellt man die Zeit fest, welche 200 ccm Wasser zum Auslaufen gebrauchen, indem man diese Menge in den darunter gestellten Glaskolben abfließen läßt. Dies erfordert z. B. 45 Sekunden. Einmalige Feststellung genügt.

Herstellung der 15prozentigen Leimlösung. Man wiegt ungefähr 50 g Leim genau ab, ebenso tariert man genau ein Becherglas von etwa 400 ccm Inhalt und einen Glasstab ab. Angenommen der Leim hätte 50 g gewogen, so hat man 50 : 15×100 = 333 g als Flüssigkeitsgewicht, auf welches die Leimlösung gebracht werden muß. Zunächst übergießt man die Leimstücke mit etwa 200—250 g kalten Wassers und läßt über Nacht aufquellen, sodann löst man den Leim im Wasserbade. Nach erfolgter Lösung bleibt das Ganze 25 Minuten in einem Kochgefäß (Wasserbad) eingehängt, der Temperatur des nahezu kochenden Wassers ausgesetzt. Nach dieser Zeit nimmt man das Glasgefäß mit Stab aus dem Topf oder Wasserbad und tariert auf 433 g aus. Die Leimflüssigkeit läßt man dann auf 37—38° C. abkühlen, indem man sie wiederholt aufrührt und zur Beschleunigung der Abkühlung in kaltes Wasser stellt, bis die angegebene Temperatur erreicht ist. Von der gut angeführten Flüssigkeit mißt man 240 ccm in den Viskosimeter, stellt die Temperatur der Leimlösung und des Wassers auf 35° C. und beobachtet wieder die Zeit, welche 200 ccm zum Ausfließen erfordern. Angenommen, diese wäre 2 Minuten gewesen, dann hätte man: 120 Sekunden 45 = 2,66; es beträgt also die Viskosität der Handelsware in diesem Falle 2.66, d. h. die vorschriftsmäßig bereitete Leimlösung ist 2,66 mal klebriger als Wasser.

In besonderen Fällen, wo es sich um einen ganz genauen Vergleich zweier Leimsorten handelt, muß man den Wassergehalt der Leimtafeln vorher bestimmen und die Lösung auf wasserfreien Leim beziehen.

Wenngleich der Leim selten zufällige mechanische Unreinigkeiten enthält, ist es ratsam, jede Lösung beim Eingießen in den Apparat durch Seidengaze zu filtrieren. Der Holzstab muß stets senkrecht und fest eingepaßt werden, damit er dicht sitzt, andernfalls kommt ein Tropfen Leim in das Abzugsrohr, gelatiniert dort und verlangsamt die Ausflußzeit, was zu falschem Ergebnis führt.

2. Gallertfestigkeit des Leimes.

300 ccm von der zur Viskositätsbestimmung verwendeten Leimlösung werden in ein Steingutgefäß, welches einen inneren Durchmesser von 108 mm und eine lichte Tiefe von 65 mm besitzt, gegossen. Man setzt den Deckel auf das Gefäß und überläßt das Ganze über Nacht an einem kühlen Ort der Ruhe. Durch Einsenken eines Thermometers in den Rand der Gallerte erfährt man ihre Temperatur, welche für die Festigkeitsbestimmung 10° C. betragen soll. Durch Aufsetzen der Prüfschale auf die Oberfläche der Gallerte erfährt man, wieviel Linien das Belastungsgewicht (327,4 g) in die Gallerte eintaucht. Je fester die Gallerte, desto weniger tief wird das Gewicht eintauchen, und desto besser ist der Leim.

3. Schmelzpunkt der Leimgallerte

Um den Schmelzpunkt zu ermitteln, wurden gleichfalls viele Vorschläge gemacht. Bei dem von Dr. Kißling dafür erdachten Prüfer ist die Arbeitsweise folgende:

Man wägt auf einer empfindlichen Handwage, die noch 0,025 g Uebergewicht scharf anzeigen soll, 25 g des in kleine Stückchen zerschlagenen Leimes ab, schüttet diesen vorsichtig, jeden Verlust vermeidend, in das Erlenmeyerkölbchen, gibt genau 50 ccm destilliertes oder sonstiges reines Wasser hinzu, setzt das Steigrohr auf, läßt zum Aufquellen über Nacht stehen und erwärmt dann die Proben im siedenden Wasserbad unter öfterem Umschütteln, bis sich der Leim gelöst hat. Hierauf läßt man die Lösung auf 50° C. abkühlen (und zwar ist es am besten, daß man die Kölbchen im Wasserbad läßt, bis sich das Wasser auf 50° abgekühlt hat), füllt dann die Leimlösungen in die Zylinderchen bis zur Marke und kühlt sie im Abkühlungsgefäß auf 15° C. ab. Nachdem diese Temperatur 2 Stunden auf den Leim eingewirkt hat, bringt man die Zylinderchen auf das Gestell im Aufsatze des Wasserbades, dessen Wasser mit Hilfe der untergestellten regelbaren Spirituslampe auf genau 50° gehalten wird. In die Mitte des Gestelles legt man ein Zylinderchen, das ein für allemal mit einer Leimlösung aus einem Teil Leim und einem Teil Wasser beschickt und mit Thermometer versehen ist. Man beobachtet nun das Verhalten der sich langsam erwärmenden Leimgallerten und bezeichnet als deren Schmelzpunkt denjenigen Temperaturgrad, bei dem die lotrechte Oberfläche der Gallerte sich zu neigen beginnt. (Vergleiche die in Tafel 1 angegebenen Schmelzpunkte.)

Einfacher und ebenso zuverlässig ist die

Schmelzpunktbestimmung nach Fels.

Man nimmt ein Thermometer mit zylindrischem Quecksilberbehälter und taucht dessen Ende in die 15prozentige Leimflüssigkeit, welche bereits zur Bestimmung der Viskosität gedient hat. Diese Lösung wird nach dem Erkalten an dem Thermometer eine Gallertschicht zurücklassen. Das Eintauchen in die möglichst abgekühlte Leimlösung wiederholt man, bis eine hinreichend starke Schicht Gallerte an dem Thermometer haftet. Eine Stunde später nimmt man ein Glasgefäß, legt auf dessen Boden einen Dreifuß aus Glas, Porzellan oder Eisen und füllt es zur Hälfte mit Wasser von 50° C. Anderseits gießt man in ein Becherglas Petroleum, stellt es auf den Dreifuß und läßt rasch das Thermometer, an welchem sich die Gallertschicht befindet, eintauchen. In dem Augenblick, in welchem das Petroleum sich hinreichend erwärmt hat, wird die Gallerte schmelzen und abtropfen. In diesem Augenblick liest man die Temperatur ab und hat so den Schmelzpunkt festgestellt.

Winke zur raschen Beurteilung von Leim.

Löst man in der gleichen Wassermenge gleiche Leimmengen auf und läßt durch Erkalten erstarren, so ist

1. derjenige der beste, dessen Gallerte die festeste ist;
2. die festeste Gallerte diejenige, deren Temperatur am weitesten von ihrem Schmelzpunkt entfernt ist;
3. der beste Leim derjenige, dessen Gallerte den höchsten Schmelzpunkt, und der minderwertigste derjenige, dessen Gallerte den niedrigsten Schmelzpunkt besitzt.

Anmerkung: Die vorstehend angeführten Apparate sind durch die Firma Julius Fels in Berlin NW. 87, Elberfelder Str. 40, zu beziehen. Der Apparat zur Schmelzpunktbestimmung wird von Julius Schober in Berlin SO. 33, Köpenicker Straße 10a, geliefert.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12o. D. 27 952. Verfahren zur Darstellung von Fettsäureanhydriden, insbesondere Essigsäureanhydrid, in Mischung mit den entsprechenden Fettsäuren. Dr. Heinr. Dreyfus, Basel, Schweiz. 29. XI. 12.

22i. L. 36 026. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Leim und andere Klebmittel. Feodor Lehmann und Johannes Stocker, Berlin. 12. II. 13.

39b. B. 70 399. Verfahren zur Darstellung von dem vulkanisierten Kautschuk ähnlichen Produkten. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 27. I. 13.

39b. L. 36 336. Verfahren zur Herstellung zelluloidähnlicher Massen. Feodor Lehmann und Johannes Stocker, Berlin. 25. III. 13.

39b. T. 18 453. Verfahren zur Herstellung transparenter Gegenstände aus Gelatinemassen. Ludwig Trommer, Berlin-Steglitz. 26. IV. 13.

8m. G. 40 709. Verfahren zum Färben von Kunstleder aus mit Zellulose-Verbindungen, insbesondere Nitrozellulose oder Zelluloid imprägnierten Stoffbahnen. Eduard Girsik, Wien. 27. XII. 13.

12a. T. 16 694. Verfahren zum Verdampfen und Destillieren von Flüssigkeiten. Techno-Chemical Laboratories Limited, London. 4. X. 11.

38h. G. 39 028. Verfahren zur Herstellung von Korkformstücken von geringem spezifischen Gewicht durch Erhitzen von Korkklein in Formen. Grünzweig & Hartmann, G. m. b. H., Korksteinfabrik, Ludwigshafen a. Rh. 6. V. 13.

80a. L. 36 349. Verfahren und Vorrichtung zum Formen beziehungsweise Treiben von Platten oder Schichten aus Faserstoffen und hydraulischen oder anderen Bindemitteln. Edmond Lanhoffer, Poissy, Frankr. 27. III. 13.

12o. K. 52 559. Verfahren zur Darstellung von Benzylazetat. Friedrich Wilhelm Klever, Köln a. Rh. 11. IX. 12.

12o. K. 55 597. Verfahren zur Darstellung von Benzylazetat aus Benzylchlorid: Zus. Anm. K. 52 559. Friedrich Wilhelm Klever, Köln a. Rh. 20. V. 13.

22g. P. 32 213. Verfahren zur Herstellung von trocknen, leicht mahlbaren und lösbaren Käsestoffbindemitteln. Lauritz Petersen-Hviid, Kastrup. 13. I. 14. (Dänemark, 14. I. 13.)

29a. E. 19 112. Vorrichtung zur Herstellung von künstlichen Fäden, künstlichem Roßhaar usw. in ununterbrochenem Arbeitsgange. Theodor Eek, Lodz. 21. IV. 13.

12c. St. 18 822. Lösebehälter, bei welchem sich die Zuleitung für die Löseflüssigkeit am unteren verjüngten Ende des Behälters befindet. Dr. Eugen Steuer, Neustadt a. d. Haardt. 20. VIII. 13.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

15. Juni 1914	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.-, Ausl. M. 22.-, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redakt. an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bez. sow. für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heyse-Str. 26.	4. Jahrgang Nr. 12

Die Herstellung künstlicher Federn.

Nach der Patentliteratur bearbeitet von Dr. Max Schall in Berlin-Grunewald.

Bei der überaus großen Nachfrage und dem Bedarf an Federn, namentlich an Straußenfedern, Paradiesvogelfedern und Kronen- und Stangen-Reihern, kann es nicht wundernehmen, daß zur Deckung und Verbilligung dieses Artikels die Industrie danach trachtete, diese Federn, wie so viele andere tierische und Naturprodukte auf künstlichem Wege nachzubilden. Ein anschauliches Bild von dem Streben nach Vervollkommnung und den Fortschritten auf diesem Gebiet gibt uns die Patentliteratur. Es dürfte daher nicht uninteressant sein, an Hand derselben die Entwicklung und den derzeitigen Stand dieses Industriezweiges in großen Zügen uns einmal zu veranschaulichen.

Karl Aug. Thiele in Reppen will gemäß D. R.-P. 2649 zur Imitation von Straußenfedern offene Seide benutzen, aus der mittels eines Webstuhles ein einem Hälmchen ähnliches Börtchen gewebt wird In der Mitte dieses Börtchens wird ein haarfeiner verzinnter Draht und ein feines Seidenfädchen angebracht, welche die einzelnen Fäserchen fest zusammenhalten. Dieses federartige Gewebe wird dann sorgfältig auf einen Rahmen, der die Form einer Feder hat, gespannt und in der Mitte zweimal mit je zwei Fäden von haarfeinem Draht durchwebt. Darauf wird in der Mitte des Gewebes ein gespaltener Schwanenkiel befestigt und die federartigen, am Kiel befindlichen Teilchen gekräuselt.

Philipp Philippsthal in Berlin macht in der D. R.-Patentschrift 5092 für die Herstellung imitierter Straußenfedern den Vorschlag, zunächst Federkiele aus der Länge nach aufgeschnittenem spanischem Rohr, das mit Seidenstoff überzogen wird, herzustellen. Darauf werden die feinen Fasern der Federn durch Fäden von Eiswolle gebildet, die in beliebiger Länge horizontal nebeneinander über einen Rahmen gespannt oder gleich den Kettenfäden in einem Webstuhl angebracht werden. Es werden nun die mit Seidenstoff überzogenen Röhren, die den Kiel bilden sollen, auf ihrer flachen Seite mit einer Kautschuklösung bestrichen und quer über die angespannten Kettenfäden gelegt; auf der Unterseite wird ein schmales, elastisches, ebenfalls mit der Gummilösung bestrichenes Band gegengeklebt, um die Eiswollfäden mit dem Rohrkiel fest zu vereinigen. Nachdem man auf der Kette in gehörigen Entfernungen mehrere solcher künstlichen Kiele aufgeklebt hat, schneidet man die Kette mit der Schere zwischen je zwei benachbarten Kielen durch und gewinnt so die fertigen Federn.

Zur Herstellung künstlicher Federn wird nach den Angaben von Karoline Brohl in Berlin (vgl. D. R.-P. 40998) eine biegsame Stange aus Stahl, Rohr, Fischbein oder dergl. ganz und gar mit dem Fadenmaterial (Wolle, Mohairwolle usw.), aus dem die Feder gebildet werden soll, gleichmäßig und dicht umwickelt (umwebt usw.) und in den Löchern, welche sich an den Enden der Stange befinden, verknüpft, an dem einen Ende unter so häufiger Wiederholung des Hindurchziehens des Fadens durch das Loch, daß ein vollständiger Knopf entsteht. Darauf wird ein Faden an der letzten Schicht der Umwicklung befestigt und derselbe in Länge der erforderlichen Federfahne von dem Stab ab- und wieder zurückgeführt, wo er mittels einer Nadel durch die zweite Schicht durchgezogen und dann noch einmal um dieselbe geschlungen wird. Hierdurch wird der Stab um seine Längsachse um 180° gedreht, der Faden von ihm wieder ab- und zurück in die Länge der erforderlichen Federfahne geführt und durch die dritte Schicht durchgezogen und umgeschlungen, worauf der Stab wieder um seine Längsachse um 180° gedreht wird, der Faden wieder ab- und zurückgeführt wird usf. Auf diese Weise wird ein Verschieben der einzelnen Fahnen verhindert und der Mittelstab erscheint nur als eine schmale Federrippe.

In der Patentschrift 20829 ist von Ferd. Stoye in Leipzig ein Verfahren zur Herstellung künstlicher Federn aus Tierfellen beschrieben. Danach werden diese in schmale Streifen geschnitten und dann im angefeuchteten Zustand auf Drähte gewickelt und befestigt, worauf ein Seitlichkämmen der Fellhaare und ein Pressen des Ganzen stattfindet (vgl. auch britische Patentschrift 17470 v. J. 1889).

Wollene Phantasieschmuckfedern sollen auf mechanischem Wege gemäß D. R. P. 42333 (W. Leux & Co. in Frankfurt a. M.) in der Weise hergestellt werden, daß man einen Rahmen über seinen Schlitz hinweg mit einem Bande doppelt bespannt, dann auf einer Spulmaschine quer über das Band weg mit Wolle bewickelt, das Band dann über die Wolle weg an seinen

beiden Längsseiten auf der Nähmaschine mit zwei Nähten versieht, wodurch eine Hülse gebildet wird, in die man eine Feder aus Fischbein oder dergl. steckt, dann die Wolle an den beiden Außenrändern des Rahmens aufschneidet und endlich die so gebildete Feder nötigenfalls färbt und kräuselt.

Gegenstand des D. R.-P. 169850 bezw. der amerikanischen Patentschrift 785321 bezw. britischen Patentschrift 26913 v. J. 1904 bezw. österreichischen Patentschrift 26240 von The Aigrette Supply Company in Paterson (V. St. A.) bildet ein Verfahren, den Fahnenfäden künstlicher Reiherfedern oder dergl. nach ihrer Vereinigung mit dem Kiel auf mechanischem Wege eine der Fahne natürlicher Federn möglichst entsprechende Biegung bezw. Form zu geben. Dies wird dadurch erreicht, daß der die Fahnenfäden enthaltende Kiel in seiner Längsrichtung einem Dampfstrahl ausgesetzt wird, welcher die mit einem wasserdichten Ueberzug versehenen Fahnenfäden zunächst etwas erweicht und sodann in die gehörige Lage und Form biegt, in welcher sie nach dem Trocknen und Erhärten verbleiben.

Eine künstliche Hutfeder, deren Kiel aus zwei Teilen gebildet wird, bildet den Gegenstand des D. R.-P. 179976 bezw. der amerikanischen Patentschrift 785320 bezw. britischen Patentschrift 26914 v. J. 1904 von The Aigrette Supply Company in Paterson (V. St. A.). Das Neue dieser Erfindung besteht darin, daß die den Kiel bildenden beiden Teile aus gleichartigen, gegebenenfalls nach dem einen Ende zu sich verjüngenden Streifen elastischen Materials bestehen; die den Kiel bildenden beiden Teile sind außerdem noch im Querschnitt gewölbt und verleihen so dem Kiel einen ovalen Querschnitt.

Dr. P. Immerwahr in Berlin-Wilmersdorf will nach D. R.-P. 259565 künstliche Federn, insbesondere Straußenfedern herstellen, bei denen auch die Seitenfahnen wie bei den naürlichen Federn ausgebildet und die Verwendung eines geeigneten Materials für den überaus feinen Fahnenkiel, sowie dessen Verbindung mit feinen, die seitlichen Federspitzen der Seitenfahnen darstellenden Federn ermöglicht ist. Das neue Verfahren besteht darin, daß die zur Bildung der Seitenfahnen oder zur Bildung der feinen Federn benutzten Fahnenfäden, welche aus Textilfasern, Textilfäden, Kunstseide, Glas, Asbest oder dergleichen bestehen, je durch einen oder mehrere dicht neben- oder aufeinander, quer zu den Fahnenfäden liegende, sehr elastische und biegsame Fäden (Kielfäden) verbunden werden. Als bestes Material für die Kielfäden haben sich dünne Tierhaare, Menschenhaare und sog. künstliche Haare aus Kunstseide erwiesen; es können auch mit elastischen Stoffen, z. B. Zelluloid, Zelluloseazetaten überzogene Textilfäden oder Zelluloidfäden verwendet werden. Eine besonders gute Art der Verbindung der Fahnen- und Kielfäden besteht darin, daß je zwei oder mehr Kielfäden dicht nebeneinanderliegen und die Fahnenfäden umschlingen oder von ihnen umschlungen werden. Die Kielfäden sind, soweit sie nicht selbst aus einer plastischen, zum Kleben zu bringenden Masse bestehen, mit derartigen Stoffen überzogen und werden mit noch flüssiger, klebender Oberfläche oder trocken zwischen die Fahnenfäden eingetragen; in letzterem Falle erfolgt das Verkleben dann in geeigneter Weise, z. B. durch Pressung, durch Wärme oder durch ein Lösemittel, wobei gleichzeitig den Kielfäden eine den Fahnenkielen der natürlichen Federn noch ähnlichere Gestalt gegeben werden kann. Das ganze Verfahren kann auch bei dem nassen Eintragen der Kielfäden angewandt werden. Die Verbindung kann aber auch ohne gegenseitige Umschlingung der Kiel- und Fahnenfäden nach dem vorbeschriebenen Verfahren erfolgen. Das Verkleben der Fäden mit dem diese verkittenden und gegebenenfalls zur Bildung des Kielfadens bildenden Stoff kann auch besonders z. B. durch Aufdrucken des Klebstoffes erfolgen. Kiel- und Fahnenfäden können auch derart verbunden werden, daß man den Kielfaden als Unterfaden in eine Nähmaschine einzieht und ihn mit den parallel nebeneinander gespannten Fahnenfäden durch Vernähen mit einem dünnen Faden verbindet. Die die gegenseitige Verbindung herstellenden Fäden können auch aus einem zum Kleben zu bringenden Stoff bestehen oder damit überzogen sein. Bei Auswahl des Stoffes für die Kielfäden oder für deren Ueberzug ist es ferner von Vorteil, daß die Fäden sich beim Behandeln mit einem Messer oder sonst zum Kräuseln angewandte Mittel kräuseln lassen. Die für die Kielfäden benützten Stoffe werden auf mechanischem oder chemischem Wege gerauht. Die zur Herstellung der Federn benutzten Fäden werden zweckmäßig mit wasserunempfindlichen Mitteln imprägniert. — Dieses Verfahren hat derselbe Erfinder nach D. R.-P. 263880 noch weiter ausgebildet. Zur Herstellung der Verbindung der Kiel- und Fahnenfäden werden letztere als Kette auf einen Webstuhl aufgezogen. Das Fach wird durch eine Presse begrenzt, vor welcher die Kielfäden als Schuß eingelegt werden. Die Presse ist in der Laufrichtung der Kette beweglich gelagert und rückt nach Einlegung jedes Schusses mit geschlossenen Backen um den Abstand der Kielfäden vor, diese öffnet sich hierauf und kehrt, den festgedrückten Faden in der vorgeschobenen Lage lassend, in ihre Anfangsstellung zurück.

Albert Koch in Düren will nach den Angaben des D.R.-P. 268494 künstliche Reiher- und Straußenfedern durch Gießen flüssiger, erstarrender Massen in Guß- oder Preßform herstellen, die ein von der Masse eingeschlossenes Gerippe aus Metall oder anderen anorganischen Stoffen aufweisen. Als flüssige Massen können verschiedene Stoffe, z. B. Viskose, Kollodium, Zelluloid, Zellit, Kautschuk, Gelatinelösungen und dergl. verwendet werden. Anstatt die Feder in Gußformen zu gießen, können auch Preßformen oder Gußformen mit Preßeinrichtung benutzt werden.

Die österreichische Patentschrift 47309 von Maurice Veit in New-York (vgl. auch amerikanische Patentschrift 948194) beschreibt die Herstellung eines künstlichen Reihers aus Zelluloid oder dergl., bei dem das Material an einer Kante aus in fadenförmige bis nahe zur gegenüberliegenden Kante reichende Streifen zerlegt und dessen Randstreifen schraubenförmig oder zylinderförmig aufgewickelt ist.

Nach der österreichischen Patentschrift 47583 von Mary Truovszky von Kelemen Falu in Preßburg (vgl. auch britische Patentschrift 4499 v. J. 1911) sollen künstliche Straußenfedern in der Weise hergestellt werden, daß entsprechend große und geformte Stoffstreifen aus leichter, weicher Seide, Battist, Chiffonmusselin oder dergl. in der Längsrichtung in und nahe der Mitte mit mehreren parallelen Fäden durchzogen, dann längs der Ränder bis an die Fäden fransenartig zerschnitten und hierauf durch teilweises Herausziehen der Fäden zusammengeschoben werden, worauf die durch die Fäden markierten Linien durch aufgenähte Drähte, Bändchen usw. zwecks Markierung und Bildung der Rippen und des Kieles versteift werden. Zur Herstellung des Federkopfes wird ein schmälerer Stoffstreifen bis nahe an einen seiner Längsränder in Fransen zerschnitten, nach Einziehen eines Fadens in den unzerschnittenen Rand längs des Fadens auf die Breite der Feder zusammengeschoben und an dem Ende des die Fahne bildenden ausgefransten Streifens quer dazu festgenäht.

Die Herstellung einer künstlichen Straußenfeder bildet Gegenstand des schweizerischen Patentes

53429 von David Metzger in New-York (V. St. A.). An der Unterseite des Kiels und unterhalb des Flaummaterials ist ein Spreizstück aus steifem, aber elastischem Material angeordnet, das so ausgebildet ist, daß es eine geschweifte Form des Kiels sichert und gleichzeitig beide längs des Kiels verlaufenden Flaumhälften bauschig auseinanderhält. Der Federflaum besteht aus künstlich hergestellten, schmalen Streifen aus Seidenfäden, die durch eine Tragantgummilösung und danach durch Preßwalzen geführt sind. Diese Streifen werden mittels einer Saumnaht zusammengehalten und sind zwischen Federkiel und Spreizstück befestigt (vgl. auch die amerikanischen Patentschriften 964476 und 1009433 und britische Patentschrift 15743 v. J. 1910).

Ebenfalls die Herstellung einer künstlichen Straußenfeder beschreibt Nathan Garfinkle in Paterson (New-Jersey, V. St. A.) in der schweizerischen Patentschrift 61196 bezw. amerikanischen Patentschrift 1030072 bezw britischen Patentschrift 16681 v. J. 1912. Danach weist jeder vom Kiel aus ausgehende Strahl eine Mittelrippe auf, an welcher, wie bei den Strahlen einer natürlichen Feder seitlich vorstehende, dem Flaum einer natürlichen Feder künstlich nachgebildete Fasern befestigt sind Die einzelnen Strahlen der Feder sind durch Weben hergestellt, wobei die Mittelrippe jedes Strahles aus Kettenfäden gebildet ist, während an diesen befestigte Einschußfäden die seitlich vorstehenden Fasern bilden, die schräg zur Mittelrippe stehen. Die seitlich vorstehenden Fasern jedes Strahles weisen, wie dieser selbst, je eine Längsrippe auf, an welcher in großer Zahl kurze Fasern befestigt sind, die teilweise schräg zu den Längsrippen gerichtet sind.

Nach den Angaben der amerikanischen Patentschrift 219253 soll eine künstliche Straußenfeder hergestellt werden, deren geteilter Kiel aus Gummi, Holz oder Zelluloid und deren Fahnen aus Chenille bestehen. — E. W. Moch in New-York (V. St. A.) stellt gemäß amerikanischer Patentschrift 630909 künstliche Straußenfedern her, indem er die Schnittabfälle natürlicher Straußenfedern sammelt, zu Büscheln vereinigt und die einzelnen Büscheln in entsprechender Weise auf einen Stiel gruppiert. — Gekräuselte, wasserdichte Straußenfedern werden nach der amerikanischen Patentschrift 771999 von Charles A. Potter in San Francisco (V. St. A.) folgendermaßen hergestellt: Die Fahne der Feder wird zunächst gekräuselt und danach einem äußerst feinen Nebel oder Strahl einer wasserdicht machenden Substanz ausgesetzt. Als wasserdichtmachende Substanz dient ein Gemisch aus Naphtha, Gasolin, Benzin, Paraffinöl, Paraffin, Stearin, Walrat und Gummiharz, das durch Zusammenmischen der flüssigen Stoffe mit der Schmelze der festen Stoffe erhalten wird. — Ein Verfahren zum Konservieren von Straußen- und anderen Federn hat sich R. Wolffenstein in Berlin durch amerikanische Patentschrift 800197 bezw. österreichische Patentschrift 30295 schützen lassen. Die betreffenden Federn werden danach in eine Lösung von Wachs in Methylalkohol getaucht, worauf das flüchtige Lösungsmittel abgetrieben wird. — Ein künstlicher Reiher, der aus einem Stiel besteht mit einer Anzahl daran befestigter Fäden, deren Enden einander überdecken, ist durch amerikanische Patentschrift 977872 Maurice Veit in New-York geschützt. Kiel und Fäden werden zweckmäßig aus Zelluloid hergestellt. — Fanny T. Schranck in Wilmington (Newcastle) macht in der amerikanischen Patentschrift 984973 für die Anfertigung künstlicher Straußenfedern den Vorschlag, an einem biegsamen Stiel eine Anzahl von Bandborten kreuzweise zu befestigen, die seitlich mit ihren Kanten nebeneinandergestellt über den Kiel hinausragen, so daß für ein fortlaufendes Unterstützen gesorgt ist, so daß bei einer Feder die Kiele auf dem Mittelstiel befestigt sind, während ihre Aestchen auf besagten Bändern ruhen. — Gegenstand des amerikanischen Patentes 1005959 von Jules G. de Grandmout in New-York bildet eine künstliche Feder, die aus dem Federkiel besteht und einer Anzahl daran befestigter getrennter Spitzen, die mit biegsamen Stutzen versehen sind, damit die Spitzen untereinander seitlich auseinandergehen.. — Zur Nachahmung von Fischadlerfedern werden nach der britischen Patentschrift 9774 v. J. 1892 von M., S. und J. Levinsohn in Berlin Pfauenfedern benutzt. Diese werden zunächst mit einer Soda- oder Seifenlösung behandelt und danach in ein Bad von 2 Teilen Chlorkalzium und 1 Teil Soda getaucht, bis alle Flaumfedern zerstört sind. Die Federn werden dann in heißem Wasser ausgespült und nach einer der üblichen Methoden gebleicht. — Edward M. Gaskell in Birmingham schlägt in der britischen Patentschrift 1644 v. J. 1894 vor, künstliche Federn in der Weise herzustellen, daß man einen Kiel aus feinem Stahldraht fertigt und aus Papier zwei einander ähnliche Flächen ausscheidet, deren Seiten nahegebracht werden und die gewünschte Form der künstlichen Feder erhalten. Die zwei Papierflächen werden symmetrisch aufeinandergelegt und ihre nach außen liegenden Oberflächen mit einem Klebstoff versehen, worauf der Kiel aus Stahldraht zwischen sie gebracht wird. Darauf läßt man die Feder trocknen und kräuselt sie, um ihr ein natürliches Aussehen zu geben. — Peter Rüggeberg in Barmen will gemäß britischer Patentschrift 4641 v. J. 1905 einen umwickelten Draht mit Chenillefahnen versehen, um künstliche Federn herzustellen. — Pferdehaarlitzen werden 9919 v. J. 1913 von Josef Dustira in Wien als Material für die Herstellung künstlicher Federn benutzt. Gleichfalls Roßhaar will C. Richard Großlaub in Hainichen (Sachsen) nach den Angaben der britischen Patentschrift 20667 v. J. 1912 für die Anfertigung künstlicher Federn verwenden. Zu dem Zweck wird das Roßhaar mit Baumwolle zu einem fransenartigen Stoff verwebt. — Nach der britischen Patentschrift 382 v. J. 1912 von Annie Green Woolgar in Portsmouth soll Leder, von dem zwei Stücke in Blattform gebracht und in der Mitte von einem Metallstiel durchzogen sind, in feine Querstreifen zerschnitten werden. — Um einen festen Mittelstiel werden gemäß britischer Patentschrift 4541 v. J. 1912 von Mitchell Wansker in Manchester aus einem Teil oder der ganzen Länge Hahnenfedern angebracht und darauf mittels Klebstoff Flaumfedern geklebt. — Die britische Patentschrift 10187 v. J. 1912 von William Rhead, und Wardle & Davenport, G. m. b. H. in Leck will Fransen aus künstlicher Seide auf einem Mittelstiel anordnen und unter ihnen eine sich verbreiternde Auflagefläche anbringen. — Paul Klemm aus Sebnitz schlägt in der britischen Patentschrift 14920 v. J. 1912 vor, Chenillefransen als Material für die Herstellung künstlicher Federn zu benutzen. — Schließlich ist in der britischen Patentschrift 29686 v. J. 1912 von Julius Klein in Wien angegeben, künstliche Straußenfedern aus langhaarigen Fellen zu verfertigen. Aus einem Fell werden vier Streifen geschnitten, die paarweise längsweise zusammengenäht werden, so daß die freien Haarenden nach außen gekehrt sind; darauf werden die Hautseiten der beiden Paare unter Zwischenschaltung des Federstieles aufeinander befestigt.

Die Herstellung der Dauerwäsche und ihrer Rohmaterialien.

Von Johann Arns in Düsseldorf. (Fortsetzung.)

Die Wäsche, welche durch die Kampferlösung, womit die Leinenstücke imprägniert wurden, natürlich wieder feucht geworden ist, muß alsdann getrocknet werden. Es geschieht dies in mit Dampf geheizten Räumen (Trockenkammern) auf Holzhorden bei 45° C. Hierdurch verziehen sich die Wäschestücke naturgemäß vollständig, erfordern dadurch ein Glätten, das mittels Wärme- und Kühlplatten geschieht. Zu beobachten ist bei diesem Verfahren strikte, daß die Ware nicht zu warm wird, da sich sonst sehr leicht kleine Falten bilden und auch die weiße Farbe einen Stich ins Gelbe erhalten kann.

Die Wäsche wird darauf geschliffen auf sogenannten Leinenpuffern mit ganz feinem Bimsstein. Diese Leinenpuffer werden aus runden Leinenscheiben von 45 cm Durchmesser hergestellt, welche in der Mitte mit einem runden Ausschnitt von 6—8 cm versehen sind. Um den Puffer nicht zu fest zu machen, schaltet man zwischen zwei großen Scheiben, immer eine kleine, schon gebrauchte von 20 cm Φ ein. Diese Schleifräder dürfen nicht zu schnell rotieren, da sie sonst, auch beim Naßschleifen, sehr leicht das Zelluloid anbrennen. Nur ein ganz feiner Schmirgel (Bimsstein) ergibt eine mattglänzende Oberfläche, welche der Wäsche nachher den schönen sogenannten Bügelglanz gibt; auch läßt etwas Glanz die Leinenpressung besser erkennen.

Nach dem Schleifen wird die Wäsche durch trockene, sehr weiche Leinenpuffer gereinigt und abgetrocknet und wird sie alsdann mit der sogenannten Leinenpressung versehen. Zu diesem Zwecke wird sie in einen Gouffrierkalander gebracht, dessen obere heizbare Stahlwalze die Leinenmusterung trägt und dessen untere Walze aus stark zusammengepreßtem Papier besteht. Die Stahlwalze soll zischend warm sein, die Hitze muß sich doch schnell und gut regulieren lassen und zwar durch Anbringung von Thermometern.

Die jetzt folgenden Arbeitsvorgänge, wie Oesen einsetzen, Rändrieren, Biegen, Putzen etc. werden bei dem folgenden Fabrikationsverfahren eingehend beschrieben.

B. Gestanzte Wäsche.

Bis zum Schneiden geschieht die Herstellung des Rohzelluloids unter denselben Bedingungen. Jetzt liegt es an dem Rohzelluloid-Fabrikanten, die zu schneidenden Stärken im einzelnen festzulegen. Diese Festlegung richtet sich nach den fertig gewünschten Stärken, sowie nach dem Leinen, welches zum Kaschieren benutzt werden soll. Dieses Leinen, Chiffon oder gebleichter Nessel (ungebleichter Nessel ist wegen der durchscheinenden schwarzen Punkte nicht zu gebrauchen), ist 6—8/100 mm stark. Wenigstens rechnet man mit dieser Stärke beim Kaschieren. Will man einen Stoff herstellen, welcher 4 1/2/10 stark sein soll, verwendet man Leinen von 6/100 Stärke, ferner zwei Bogen Zelluloid, die je 21/100 stark sind. 3/100 verliert das Zelluloid noch beim Einpressen in das Leinen. Das Zelluloid trocknet im allgemeinen noch 8% ein und hiermit ist beim Kaschieren stets zu rechnen. Einige Beispiele:

Herzustellende Fertigware . . . . . . 5/10 mm stark
Ein Bogen Leinen . . . . 6/100 mm
Zwei Bogen müssen trocken messen 44/100 + 3/100 = 47/100
Jeder Bogen 8% Feuchtigkeit = 23 1/2/100 + 2/100 = 25 1/2/100
Fertigware 6/10 = 2 Bogen 56/100. Ein Bogen feucht 30 1/4/100
" 7/10 = 2 " 66/100 " " " 35 3/4/100
" 8/10 = 2 " 76/100 " " " 41 1/4/100
" 9/10 = 2 " 86/100 " " " 52/100

Jede Roh-Zelluloidfabrik wird für ihre Hobelmaschinen die richtigen Maße selbst ausprobieren und die sogenannten Schneidetabellen festgelegt haben.

Die kaschierten Bogen kommen nunmehr in die Trockenkammer, wo sie stark ausgetrocknet werden. Sehr zu empfehlen ist es jedoch, die Bogen vorher in der Luft etwa zu trocknen, bevor sie ins Trockenhaus gelangen, da sie hierdurch gerade bleiben und sich dadurch bedeutend leichter verarbeiten lassen. Unter Kaschieren versteht man das Zusammenkleben von Zelluloidbogen mit Leinenblättern in der Registerpresse. Dieses kann auf verschiedene Arten geschehen und sollen hiervon 2 Arten beschrieben werden. Bei dem ersten Verfahren wird das Leinen mit dem Lösungsmittel benetzt, während bei dem zweiten die Zelluloidbogen damit angefeuchtet werden. Nennen wir das erste System das Naßverfahren, während das zweite, Trockenverfahren genannt werden soll. Beide Arten haben ihre Vor- und Nachteile, welche des weiteren noch näher auseinandergelegt werden. Zuerst wird das Leinen auf die nötige Länge geschnitten. Hierzu benötigt man einen großen Tisch von mindestens 160×320 cm, eine Holzunterlage für die ganzen Stoff-Stücken, zirka 10 bis 15 cm hoch, eine starke gerade Holzbohle aus Hartholz □ 35×45 mm zu 160 cm lang, sowie zwei sehr scharfe, starke Zuschneidemesser. (Die Holzunterlage wird vor den Tisch gelegt.) Das Leinen ist gewöhnlich 1,30 m breit, die Länge des Stückes beträgt rund 60 m. Zwei solcher Leinenstücke werden nebeneinander auf die Unterlage gelegt und diese so vor die kurze Seite des Tisches gestellt, daß dieselben ihrer Breite nach gegen den Tisch liegen. Alsdann werden die beiden Stoffenden aufeinander auf den Tisch gelegt und bis zu einem gewissen Merkzeichen über den ganzen Tisch hingezogen. Hier werden sie mit Gewichten an jeder Ecke beschwert, glatt auseinandergestrichen und an einem der Merkzeichen an der Vorderkante des Tisches abgeschnitten. Hierzu legt man die Holzbohle fest auf den Stoff und gleichzeitig eng an die Merkzeichen an und drückt die Bohle fest auf, um, in der Mitte beginnend, mit einem Zuschneidemesser in schnellem Schnitte vorbeizufahren. An der gegenüberliegenden Seite des Tisches wird das Zerschneiden in derselben Weise besorgt. Die abgeschnittenen Enden faßt man dann sofort wieder an und zieht sie wie vorher von den Leinenstücken herüber bis zu den Merkzeichen und beschwert sie hier wieder mit den vorbenannten Gewichten. Die Bohle liegt währenddessen vorne auf den ersten abgeschnittenen Tüchern und verhindert so ein Umschlagen derselben bei dem Herüberziehen der nächsten Stücke. So fährt man fort, bis die ganzen Stücke zerschnitten auf einem Stoße von 3—4 cm hoch liegen. Nehmen wir nun eine Breite der trockenen Zelluloidbogen von 52 cm, bei einer Pressenbreite von 60 cm an, so wird man die Merkmale am besten 5×52 cm, also 2,60 m auseinanderlegen. Dann erhält man einen Stoß Leinen von 3—4 cm Dicke, 1,30 m der Stoffbreite × 2,60 m der abgeschnittenen Länge. Diesen Stoß zerschneidet man nun von 52 zu 52 cm, indem man die Holzbohle scharf aufdrückt und mehrmals mit dem Messer die Tücher durchschneidet. Man erhält so 5 Packete von 130×52 cm. Ein geschickter Zuschneider kann auf diese Art in 20 Minuten 2×60 m zerschneiden, das wären in der Stunde ungefähr 750—800 Bogen Leinen.

1. Das Naßverfahren.

Die zum Kleben bestimmte Lösung stellt man auf folgende Art her:

Alkohol 95%	20 kg
Kampfer	4 "
Manol	4 "

Die Lösung erwärmt man im Wasserbade, bis sich Kampfer und Manol vollständig gelöst haben. Nach

der Abkühlung fügt man der Lösung noch 2 kg Azeton zu. In diese Lösung legt man dann eine Menge zusammengefalteter Leinentücher und preßt sie vor dem Kaschieren recht kräftig aus; die ausgepreßte Lösung fließt in ein Sammelgefäß und kann immer wieder benutzt werden unter fernerer Beifügung obengenannter Lösungsmittel.

Sodann beginnt das Vorpressen in der leichten Glättpresse. Das Einlegen der Blätter in die Presse wird von Leuten ausgeführt, während ein Vorarbeiter die Presse selbst bedient. Zum Einlegen benutzt man sog. Nickelplattenpackete mit Unter-, Zwischen- und Obereinlagen folgender Zusammensetzung: Eine Messingplatte von 2 mm Stärke dient als Bodenplatte; hierauf wird ein oder mehrere Pappenbogen oder auch Filztücher aufeinandergelegt bis zu einer Stärke von 8—10 mm, dann die eigentlichen Preßplatten und zwar 10 Stück Nickelplatten; als Abschluß wieder die Pappen oder Filztücher und endlich noch eine Messingplatte genau wie die eben genannte Bodenplatte. Die Pappe- oder Filzlage dient als Isolierung und läßt die Hitze der Presse nicht plötzlich, sondern allmählich und gleichmäßig auf die Zelluloidbogen einwirken. In diese Packete werden nun zwei Zelluloidbogen, mit einem angefeuchteten Leinentuch in der Mitte, zwischen zwei Nickelbleche gelegt. Zwischen den zehn Nickelblechen liegen also neun Zelluloidlagen mit den dazu gehörenden Leinenblättern. Das Einlegen wird gleichzeitig von zwei Kolonnen ausgeführt; jede Kolonne arbeitet mit 6 Packeten, von denen immer drei sich in der Presse befinden, während die übrigen drei entleert und wieder eingelegt werden. Das Zusammenlegen und Einfügen von drei Packeten dauert ungefähr 20 Minuten; solange verbleiben auch die Platten in der Presse unter einem Druck von 250 Atm. und einer konstanten Wärme von 30° C. Auf diese Weise können in einer Stunde 150 bis 160 Zelluloidbogen vorgepreßt werden.

Diese Bogen kommen dann in die Trockenkammern und werden 2 Tage lang bei 45° C. getrocknet. Alsdann werden sie fertig gepreßt. Dieses geschieht nun wieder in der Registerpresse, jedoch bei größerer Hitze und wenn möglich bei einem Druck von 350 Atm. Die Anzahl der Nickelplatten darf jetzt aber nicht mehr wie 8 betragen in jedem Packet; im andern Falle dringt die Wärme nicht ganz durch und die mittleren Bogen kleben nicht fest genug zusammen. Der Wäschefabrikant würde dadurch beim Verarbeiten viel Ausschuß haben. Auch würden die Kanten der Wäschestücke sehr leicht ausfransen.

Das Einlegen dieser vorgepreßten Zelluloid-Leinenbogen in die vorbeschriebenen Packete wird dann von zwei Arbeitern ausgeführt und geht sehr rasch vor sich. Die Registerpresse kann voll und ganz ausgenutzt und mit 20 und mehr Packeten, je nach Größe der Presse, gearbeitet werden. Die Presse wird schon beim Einfüllen angeheizt, verbleibt 20 Minuten bei 80° C. unter einem Druck von 250—350 Atm.; darauf wird 20 Min. abgekühlt und die Presse wird dann geöffnet. Während dieser Zeit sind die nächsten Packete fertig zu stellen und können, nachdem die Presse geleert ist, wieder sofort eingelegt werden. Leeren und Füllen kann in 10 Minuten geschehen sein, so daß in einer Stunde ungefähr 80—100 Bogen fertiggestellt werden können. Sehr scharf muß die Temperatur beobachtet werden, da sonst leicht Fehlfarben entstehen können.

Die Bogen werden jetzt an den Kanten glatt abgeschnitten und kalandriert im Gruffrierkalander. Dieser besteht aus einer oberen mit Leinen gravierten anheizbaren Stahlwalze, wodurch die eingeführten Zelluloidbogen die erforderliche Leinenpressung erhalten. Die untere Walze des Kalanders ist eine hartgepreßte Papierwalze; sie darf jedoch nicht zu hart sein, da die Blätter sich sonst sehr leicht werfen, umschlagen und dadurch tiefe Falten und Furchen in die Papierwalze eindrücken. In solchem Falle kann man auf folgende Weise dem Schaden selbst abhelfen: Man läßt die Papierwalze in Seifenwasser laufen oder begießt sie so lange mit demselben, bis die Oberfläche weich geworden ist. Darauf schraubt man die Stahlwalze herunter und läßt die Maschine unter vermehrtem Druck und beständigem Anfeuchten mit dem Seifenwasser, die beiden Walzen direkt aufeinander, laufen. Nach kürzerer oder längerer Zeit, je nach der Tiefe der Furchen, wird die Papierwalze sich wieder gleich gelaufen haben. Sind die Furchen aber zu tief, so muß man die Walze abdrehen lassen. Eine geringe Balligkeit der Papierwalze ist unbedingt erforderlich.

2. Das Trockenverfahren!

Diese Arbeit wird von vier Personen ausgeführt, zwei Männer und zwei Frauen und zwar reiben die letzteren mit Lappen die Zelluloid-Bogen mit einer Lösung von Spiritus und Kampfer auf einer Seite ein, während die Männer diese Bogen in die Nickelplatten-Packete so einlegen, daß zwischen zwei Zelluloid-Bogen ein trockenes Leinentuch kommt. Es wurden folgende Lösungen für gut befunden.

Spiritus I 96%	20 kg	Spiritus II	20 kg
Kampfer	5 „	Kampfer	5 „
Mannol	5 „	Mannol	5 „
Azeton	2 „	Dichlorhydrin	2 „

Besonders wurden mit der Lösung II sehr gute Resultate erzielt; jedoch ist sie auch durch den Zusatz von Dichlorhydrin entsprechend teurer. Es genügt aber vollkommen, die Bogen nur ganz schwach einzureiben. Jede Kolonne arbeitet mit 20 Paketen, wovon sich immer 10 in der Presse befinden, während die andern gefüllt bezw. eingelegt werden. Das Einlegen dauert etwas länger wie beim Naßverfahren, jedoch muß auch die Erhitzung 5 Minuten länger dauern, so daß dadurch eine Ausgleichung an Zeit stattfindet. Man heizt also 5 Minuten auf 75° C., läßt 25 Minuten abkühlen, öffnet die Presse, entleert die fertigen und füllt die frischen Packete, was ebenfalls 10 Minuten ausmacht, so daß die ganze Arbeit etwa 1 Stunde beansprucht. In 1 Stunde erhält man dann 70 Zelluloid-Leinenbogen, die aber entgegen dem Naßverfahren jetzt vollständig fertig sind und sofort zur Weiterverarbeitung benutzt werden können. Sie werden an den Rändern beschnitten, in dem Kalander mit Leinenpressung versehen und gelangen dann in die Wäschefabrik.

Die Vorteile des ersten Verfahrens bestehen in besserem Aussehen der Waren, namentlich in der Farbe, da sie weniger Hitze ausgesetzt gewesen ist, hauptsächlich aber im bessern Kleben. Ein Ausfransen und sonstiges schlechtes Verarbeiten gibt es hierbei nicht. Demgegenüber stehen aber wesentliche Nachteile, die auch dieses Verfahren fast vollständig verdrängt haben. Es sind dieses die hohen Arbeitslöhne, große Beanspruchung und Anschaffung teurer Maschinen, Belastung der Trokkenkammern etc.

Beim zweiten Verfahren ist nur eine Pressung erforderlich, so daß mit denselben Maschinen und ohne Anwendung von teuern Formen das Doppelte geliefert werden kann, wodurch sich auch die Arbeitslöhne bedeutend niedriger stellen. Das zweite Verfahren hat sich demzufolge im allgemeinen Bahn gebrochen und ist in fast sämtlichen Fabriken zur Anwendung gelangt.

Bunte Wäsche!

Man unterscheidet bei der Fabrikation der bunten Wäsche hier ebenfalls zwei verschiedene Arten. Die erste und die am meisten in Anwendung gebrachte wird von Ueberziehen von buntem Zephir oder Kattun mit durchsichtigem, wasserhellen Zelluloid hergestellt, wäh-

rend bei der zweiten Art das Dessin und die Farben im Zelluloid selbst liegen. Die erste Art kam unter der Bezeichnung „Zephir-Wäsche" zuerst im Jahre 1907 in Deutschland auf den Markt, beherrscht diesen auch heute noch, jedoch wurde das Zephir bald durch bedrucktes Kattun zum größten Teile verdrängt. Der Grund liegt wohl darin, daß bei Verwendung von Kattun die Farben schärfer und besser hervortreten als bei Zephir, außerdem ist die Verwendung von Kattun auch noch bedeutend billiger. Während z. B. Zephir 70 bis 90 Pfg. per Meter kostet, hat Kattun eine Preislage von 35—50 Pfg. per Meter.

Die zweite Art von bunter Wäsche, welche in der Regel als bedrucktes Zelluloid angesehen wird, hat sich in Deutschland kaum eingeführt, wird aber viel verbraucht in Dänemark, Schweden, Norwegen etc.; in Deutschland gehen nur einige gestreifte (blau-weiß, rot-weiß und schwarz-weiß gestreifte) Dessins. Diese wenigen Dessins werden in Deutschland schon sehr lange Jahre für Arbeiterkragen und sog. Manschettenschoner hergestellt.

Die Zelluloid-Bogen mit Kattun- oder Zephireinlage werden ein- und doppelseitig hergestellt; bei den einseitigen Bogen ist nur eine Seite bunt und die andere weiß, während ein doppelseitiger Bogen auf beiden Seiten bunt ist. Der einseitige Bogen ist gewöhnlich 4 bis $4^1/_2/_{10}$ mm stark und besteht aus einem Bogen Transparent $^{10}/_{100}$ mm stark, einem Bogen Zephir oder Kattun und einem Bogen Weiß. Durch den weißen Bogen reguliert man die gewünschte Stärke. Dagegen muß der transparente Bogen immer nur $^{10}/_{100}$ mm messen. Der doppelseitige Bogen setzt sich zusammen a) aus einem Bogen Transparent $^{10}/_{100}$ mm, b) einem Bogen Zephir oder Kattun, c) einem Bogen Weiß, d) wieder einem Bogen Zephir oder Kattun und nun zum Schlusse wieder einen Bogen Transparent. Die Stärke solcher Bogen schwankt nach der Verwendungsart zwischen $^5/_{10}$ mm bis $^7/_{10}$ mm und wird reguliert durch die Stärke des mittleren weißen Bogens.

Kaschiert werden die bunten Bogen nach dem vorher beschriebenen Trockenverfahren; es werden sowohl die weißen wie auch die transparenten Bogen mit der vorgenannten Lösung eingerieben. Diese Arbeit erfordert großes Geschick; denn das Lösungsmittel muß ganz gleichmäßig verrieben sein, da es sonst Wolken und Flecken durchscheinen läßt, welche dann ganz deutlich durch die transparente Schicht in Erscheinung tritt. Solche Bogen, namentlich bei dunklen Dessins, sehen verschmiert und durchlaufen aus und eignen sich absolut nicht zur Wäschefabrikation.

Auf die Herstellung von gestreiftem Zelluloid, wovon bereits vorher die Rede war, soll hier ausführlich eingegangen werden und soll als Beispiel ein blau-weiß gestreiftes Muster gelten. Zu diesem Zwecke fertigt man einen Block blauer Farbe und einen Block weißer Farbe an. Zum Färben darf man unter keinen Umständen Anilinfarben nehmen, ebenfalls kein Nigrosin, da diese Farben leicht verkochen und das gestreifte Dessin dadurch verderben.

Rezept für blaues Zelluloid.

70 kg Nitrozellulose (trocken)
30 „ Kampfer
18,300 „ Zinkweiß
1,500 „ Ultramarin blau
25 „ Krapplack.

Rezept für weißes Zelluloid.

70 kg Nitrozellulose (trocken)
30 „ Kampfer
20 „ Zinkweiß
30 Gramm Ultramarin blau
3 „ Krapplack.

Die Farbenzusätze sollen bei beiden Farben möglichst den beiden Rezepten Rechnung tragen, da sonst sehr leicht Spannungen bei der fertigen Ware auftreten, da z. B. das blaue Material bedeutend mehr einschrumpft wie das weiße, wenn prozentual die Farbenzusätze beigemengt werden. Wie man an obigen Beispielen sieht, ist die Farbenmenge bei Blau 19,825 kg und bei Weiß 20,033 kg, also ungefähr das Gleiche. Beide Farben müssen auch möglichst gleich hart ausgewalzt werden. Sind die Blöcke gekocht und gut abgekühlt, so können sie zum erstenmale gehobelt werden. Die Streifen des anzufertigenden Dessins schwanken im Bogen zwischen $^5/_{10}-^{12}/_{10}$ mm Breite. $^8/_{10}$ mm Streifenbreite ist aber das am meisten verlangte Dessin. In letzterem Falle müssen auch die Bogen, die auf der Hobel geschnitten werden, $^8/_{10}$ mm stark sein. Die beiden Blöcke müssen nun gleichzeitig auf zwei Hobeln geschnitten werden, damit die Blätter nicht zu sehr eintrocknen und die Klebfähigkeit dadurch verlieren. Man spannt dann die zwei Blöcke auf zwei nebeneinander stehende Hobelmaschinen, stellt hiervor einen Tisch, auf welchem eine Trage, mit Handgriffen versehen, in der Größe eines Zelluloid-Blattes liegt. Auf dieser Tragbahre liegt ein sauber gereinigtes und mit Seifenwasser eingeriebenes Zinkblech $1^1/_2$—2 mm stark und von der Größe der zuschneidenden Zelluloid-Folien. Auf dieses Blech legt man nun abwechselnd einen blauen und einen weißen Bogen, verhindert sorgfältig jede Falte, solange bis der Stoß die Höhe eines Blockes erreicht hat. Es kommt darauf an, dem Stoße eine solche Höhe zu geben, daß man nachher, beim Einlegen des Blockes auf „Hochkant" in die Presse, nicht zuviel Abfall bekommt. Ist die Presse 60 cm breit, so muß immer 1 cm wenigstens hinzugerechnet werden, damit keine seitliche Pressung auftritt. Kleine Tabellen erleichtern das Arbeiten hierbei sehr; für eine Presse von 60 cm Preßflächenbreiten und $^8/_{10}$ mm Streifenmaß gelten folgende Zahlen:

	Anzahl der Streifen:	Höhe d. zusammengel. Blockes:	Bogenzahl:	Streifen-Breite:
1.	6	101 mm	128	$98^1/_2$ mm
2.	7	87 „	110	$89^1/_2$ „
3.	8	76 „	95	74 „
4.	9	68 „	86	$65^1/_2$ „
5.	10	61 „	76	59 „
6.	11	56 „	70	$53^1/_2$ „
7.	12	51 „	64	$49^1/_4$ „

Aus dieser Tabelle ersieht der Meister sofort, wieviel Bogen die Hobeler zusammenlegen müssen, um einen Block von beispielweise 68 mm Höhe zu erhalten. (Siehe Spalte 4 vorstehender Tabelle.) Es sind 86 Bogen $^8/_{10}$ mm stark, je 43 blaue und 43 weiße Blätter aufeinander zu legen. Liegt unten ein weißer Bogen, so hört man mit einem blauen auf; dann legt man auf diesen ein reines Zinkblech, mit Seifenwasser eingerieben. Diesen Block trägt man dann vorsichtig auf der Tragbahre zur Blockpresse, wo er, ohne die einzelnen Bogen zu verschieben, eingelegt wird. Die Presse wird auf 45° erwärmt und der Block eine Stunde lang unter einem Druck von 40 Atm. vorgepreßt. Alsdann wird der Block warm herausgenommen, die vorher umgelegten Bleche abgezogen, die obere und untere Seite abgeschabt und mit Spiritus abgewaschen; der Block wird dann an den Längsseiten um $^1/_2$ cm gleichmäßig abgeschnitten. Derselbe erhält dann eine Breite von 59 cm und eine Höhe von 68 mm. Nach der Tabelle, Spalte 4, ist der Block dann der Länge nach in neun Streifen zu teilen, in einer Breite von je $65^1/_2$ mm. Das Abmessen geschieht mit dem Zirkel, an beiden Seiten und in der Mitte durch Punktierungen. Diese einzelnen Punkte werden mit einem Bleistiftstrich verbunden und mit einem sog. Ziehmesser, was mit zwei starken Handgriffen versehen ist, wird der Block in neun Streifen geteilt. Es ist dieses

eine sehr leichte Arbeit, umsomehr, da der Block noch warm ist. Diese Arbeit kann in einer halben Stunde von drei starken Leuten bequem geleistet werden. Die einzelnen Streifen werden dann mit einer Lösung von Spiritus und Azeton gehörig abgewischt und eingerieben, um dann auf Hochkant in die Presse gestellt zu werden. Der letzte Streifen muß hereingezwängt werden, falls keine Presse vorhanden ist, deren hintere Wand hin und her geschoben werden kann. Der Block wird dann zum dritten Male und zwar jetzt 10 Stunden gekocht, bei einer Hitze von nicht über 65° C. Höher soll nicht geheizt werden, da sonst der Stoff an den Ecken und unten an der Platte leicht auskocht. Die einzelnen feinen Streifen laufen dann nicht mehr gerade in der Nähe der ausgekochten Stelle und man erhält dadurch viele unverkäufliche Bogen. Nach 6—8 Stunden Kühlzeit ist der Block fertig zum Schneiden. Für die weitere Verarbeitung gilt dasselbe, was von dem weißen Wäschestoff bereits gesagt ist.

Drei- und mehrfarbigen Wäschestoff stellt man in gleicher Weise her. Hierbei ist besonders darauf zu achten, daß so wenig wie möglich Abfälle entstehen, da diese schnell, namentlich bei verschiedenen Dessins, ins Unermeßliche anwachsen. Um dieses zu verhindern, muß man die Breite der Dessins genau nach der Pressenbreite berechnen. Z. B. ist eine Dessinbreite von 53 mm und eine Pressenbreite von 60 mm recht ungünstig. Nach angegebener Tabelle kämen dann nur Spalte 6 und 7 in Betracht. Man müßte dann das Dessin so ändern, daß es entweder 51 oder 56 mm Breite hätte. Aber auch dann noch würde die Fabrikation sehr unvorteilhaft sein. Bei 51 mm Breite könnte man dann 6 Streifen nach Spalte 1 nehmen und das Dessin zweimal aufeinander legen; dadurch entsteht aber ein Block von 102 mm Höhe, welcher bei den dünnen Stärken noch sehr rationell geschnitten werden könnte. Nimmt man 56 mm Dessinbreite an, so wäre es ganz unmöglich, 2 mal das Dessin aufeinander zu legen, da der Block dadurch zu dick würde; man wäre dann gezwungen, zwei einzelne Blöcke von 56 mm Höhe anzufertigen, welches unrationell wäre und natürlich sehr viel mehr Auslagen an Arbeitslohn und noch mehr Abfälle ergeben würde.

(Schluß folgt.)

Formylzellulose.

Von C. Noyer. (Schluß.)

Demming behauptet, daß für die normale Zellulose keine Lösungsmittel existieren, sondern daß sie sich erst hydrolysiert haben muß. Das Gleiche gilt für die Esterifizierung. Er studierte diese Frage eingehend und teilte die Lösungsmittel, die die Zellulose hydrolysieren, in folgende Klassen ein.

1. Metallsalze, in Gegenwart von Mineralsäuren oder Gemischen von Mineral- und organischen Säuren.

2. Ammoniakalische oder Hydroxylaminhaltige Kupferlösungen.

3. Starke Säuren, wie Schwefel-, Phosphor- und Salpetersäure.

Die Metallsalze unter 1. verursachen zuerst eine Quellung, die von einer Hydratisierung begleitet ist. Ist das Material bereits hydratisiert, wie die Viskose, so tritt Lösung ein. Die Hydrolyse, die der Auflösung vorausgeht, wird von der Säure verursacht, während die Metallsalze lösend wirken. Wendet man sie in Pyridin, Azeton, Essigäther und in Milchsäurelösung an, so sind sie nicht ionisiert. Gewisse Körper, die von einer schwachen Base und einer starken Säure gebildet werden, können in Abwesenheit von Mineral- oder organischen Säuren allein die Hydrolyse und die Auflösung der Zellulose veranlassen. Dies ist beim Antimontrichlorid der Fall, das auf der Zellulosemolekül sowohl allein, als auch in salzsaurer Lösung in der Wärme und Kälte wirken kann, dagegen besitzt seine Auflösung in Anilin keinerlei lösende Eigenschaften.

Solche Fälle sind aber selten. Im allgemeinen sind Mineral- oder organische Säuren notwendig, um zum gewünschten Ziele zu gelangen Die salzsauren Lösungen von Quecksilberchlorid, Wismutchlorid und Zinnchlorid besitzen fast so starkes Einwirkungsvermögen als die salzsauren, ameisensauren Lösungen von Kalzium-, Zink- und Bariumchlorid. Unter gleichen Verhältnissen sind Kobalt-, Gold-, Uran- und Chromchlorid weniger gute Lösungsmittel. Kupfer-, Kadmium- und Vanadinchlorid sind schlechte Lösungsmittel. Blei-, Aluminium-, Silberchlorid haben keinerlei Lösungsvermögen, ebenso wie die Trichloride des Phosphors und Arsens. In ähnlicher Weise wirken bestimmte Bromide und Jodide (wie Zink-, Wismut- und Quecksilberbromid) auf die Zellulose.

Läßt man diese von Demming angegebenen Flüssigkeiten in ausgedehnterem Maße auf die Zellulose einwirken oder wendet man Temperaturen von etwa 100° an, so tritt eine tiefgreifende Veränderung des Moleküls ein und es resultiert Glukose, die durch die Osazonreaktion nachweisbar ist. Dextrin wird nicht gebildet. Nach Vogel ist die durch Behandlung mit den von Demming angegebenen Flüssigkeiten erhaltene Zellulosemodifikation fähig, mit basischem Bleiazetat einen Körper von der Zusammensetzung $(C_{24}H_{42}O_{21})_2 \cdot 3\,Pb$ zu geben.

Ferner kann man auch eine Lösung von einem Teil Zinkchlorid und 2 Teilen Salzsäure verwenden. Die Zellulose löst sich darin in der Kälte fast augenblicklich und die aus dieser Lösung ausgefällte Hydrozellulose ist sehr leicht esterifizierbar. Dieses Verfahren kann man besonders für Holzzellulose gut verwenden, während es für Baumwolle weniger geeignet ist. Das Ergebnis wird noch besser, wenn man die Flüssigkeit auf Alkalizellulose wirken läßt, wie man sie bei der Viskosefabrikation erhält. Läßt man aber bei Verwendung der Flüssigkeit Wärme einwirken, so geht der Prozeß weiter als bis zur Hydrolyse und man erhält dann eine neue Zellulose, die tiefgehend verändert ist und sich schlecht esterifizieren läßt. Dient Alkalizellulose als Ausgangsmaterial, so kann man die Salzsäure weglassen und nur Zinkchlorid bei hohen Temperaturen gebrauchen. In diesem Falle tritt vollständige Depolymerisation ein. In der Kälte verläuft die Reaktion viel gelinder und arbeitet man bei 0°, so ist nur Hydrolyse und Auflösung, aber keine Veränderung im Kern das Ergebnis. Die bei niederen Temperaturen gewonnene Zellulose aus derartigen Lösungen ist, nachdem sie gut gewaschen wurde, zur Esterifizierung und besonders zur Behandlung mit Ameisensäuren geeignet.

3. Als Ausgangsmaterial für Formylzellulose werden oft auch regenerierte Zellulosen verwendet, die von der Herstellung der Viskose oder der Kunstseide nach dem Kupfer-Ammoniakverfahren herrühren. Man verwendet die Abfälle dieses Fabrikationszweigs, die sich gut durch Behandlung mit 90prozentiger Ameisensäure in der Wärme in Formiat überführen lassen. Es ist bekannt, daß diese Zellulosen Hydrate darstellen, die sich von den Hydrozellulosen durch die Tatsache unterscheiden, daß sie alles gebundene Wasser zwischen 100 bis 120° verlieren können, während die Hydrozellulosen dies erst bei 160° tun, also einer Temperatur, die sehr nahe der Zersetzungstemperatur der Zellulose liegt. Die Hy-

drozellulosen stellen also Körper von chemischer Konstitution dar, in denen sich das Wasser mit dem Polyalkohol in chemischer Verbindung befindet, während in den vorerwähnten Hydraten das Wasser nach Art des Kristallwassers in Salzen vorhanden ist und sich leicht entfernen läßt.

Man kann die Zelluloseformiate als die Homologen der Azetate betrachten, von welch letzteren sie sich nur durch ihre Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln und durch die Tatsache unterscheiden, daß man bei ihrer Herstellung die morphologische Struktur des Rohmaterials nicht erhalten kann, ob man von Baumwolle, Holzzellulose oder Papier ausgeht.

Woodbridge (Berichte 40, S. 907, 1908) weist auf die Rolle hin, die der Gehalt der Ameisensäure an Wasser hinsichtlich der Esterifizierung spielt: Mit einer Säure von der Dichte 1,22 (99prozentig) tritt die Reaktion ein, während sie mit Säure von der Dichte 1,20 unmöglich ist. Mit bei 100° getrocknetem Filtrierpapier verläuft die Reaktion bei Anwesenheit konzentrierter Säure ziemlich schnell und gestaltet sich noch günstiger, wenn man nach Girard hergestellte Hydrozellulose verwendet. Nach Woodbridge kann man Formylzellulose in guter Ausbeute durch Behandeln von 9 Teilen Papier mit 50 Teilen Ameisensäure (1,22) und 5 Teilen Schwefelsäure (55°) erhalten. Die Reaktion nimmt 16 Stunden bei 30—35° in Anspruch. Nach Absaugen über Glaswolle fällt man die Formylzellulose mit Wasser aus, wäscht kräftig, neutralisiert mit Natriumkarbonat und trocknet bei niederer Temperatur im Vakuum. Das erhaltene Produkt stellt eine Mischung von Mono- und Diformiat dar. Triformiat scheint nicht gebildet zu werden. Das Material ist in Ameisensäure und Chlorzink löslich, dagegen ist es unlöslich in Schwefel-, Salz- und Essigsäure, sowie in Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, in Ligroin, Azeton, Tetrachloräthan, Tetrachlorkohlenstoff, in Aethyl- und Amylazetat, Anilin und Nitrobenzol. Der charakteristische Unterschied der Formylzellulose von den Azetatzellulosen besteht in der absoluten Unlöslichkeit des Formiats in Tetrachloräthan, während darin die Azetate leicht löslich sind. Unterwirft man die erhaltene Formylzellulose der Analyse durch Behandlung mit alkoholischer Natron- oder Kalilauge, so findet man 23,1 pCt. Ameisensäure, während dem Monoformiat nur ein Gehalt von 21,2 pCt. Ameisensäure entspricht. — Nach den Vereinigten Glanzstoffabriken stellen die Abfälle der Spinnerei von Zellulosexanthogenat oder Viskose ein der Baumwolle oder dem Papier überlegenes Material dar. Dieses Produkt löst sich leicht, wenn man es mit 90—95prozentiger Ameisensäure erhitzt. Diese Auflösung gibt sehr schöne widerstandsfähige und elastische Films (Engl. Patent 15700, 1910). — Schloß erhält ein Azetat-Formiat, indem er Azetatzellulose, z. B. Zellit in konzentrierter Ameisensäure löst (Engl. Patent 6554, 1909). Bemberg verwendet als Katalysator Chlorwasserstoffsäure in folgender Weise. Er sättigt eine 90—95prozentige Ameisensäure in der Kälte mit getrocknetem Chlorwasserstoff und erhält so eine salzsäurehaltige Ameisensäure, die 4 pCt. HCl enthält. Zu 100 Teilen dieser Säure fügt man langsam 20—30 Teile bei 100° getrocknete Zellulose und erwärmt das Gemisch auf 150° während 10 Stunden. Wenn die Zellulose gelöst ist, fällt man nach Filtration das gebildete Formiat mit Wasser aus, wäscht, neutralisiert und trocknet bei niederer Temperatur. Das erhaltene Produkt ist in Ameisensäure, Salzsäure und Schwefelsäure, in Zinkchloridlösungen und verdünnter Essigsäure löslich (D. R.-P. 189836—189837, Franz. Pat. 376262). — Man kann Formylzellulose nach D. R.-P. 237765—237766 und den Franz. Patenten 422542, 423197 auch direkt ohne Verwendung von Katalysatoren, wie Schwefel- und Salzsäure und selbst Zinkchlorid herstellen. — Als Katalysatoren lassen sich außer den soeben erwähnten auch SO_2Cl_2, $SO_3 \cdot HCl$ und $S_2O_5Cl_2$ verwenden (Engl. Pat. 24382). So behandelt man z. B. 100 Teile Baumwolle (bei 105° getrocknet) mit 500 Teilen 95—96prozentiger Ameisensäure und 20—30 Teilen Sulfurylchlorid. Oftmals fügt man der Mischung Zinkchlorid oder Schwefelsäure zu (Franz. Pat. 430606). Die durch Ausfällen mit Wasser erhaltene weiße Masse ist in Ameisensäure und Pyridin löslich. D. R.-P. 237765 nennt als Verhältnis 100 Teile 98prozentige Ameisensäure, 10 Teile Sulfurylchlorid. Zu diesem Gemisch gibt man allmählich 20 Teile trockene Baumwolle. Die Reaktion vollzieht sich bei 30° in einigen Stunden und die so entstandene viskose Lösung wird dann mit Wasser ausgefällt. Ferner läßt sich folgendes Mengenverhältnis benutzen: 100 Teile 95prozentige Ameisensäure, 10 Teile Sulfurylchlorid, 5 Teile trockenes Chlorzink und 10 Teile Baumwolle. Nach Bemberg (Engl. Pat. 2511, 1907, D. R.-P. 189836—37, 1908, Franz. Pat. 376262, 1907) ist gasförmige Chlorwasserstoffsäure unter folgenden Verhältnissen der beste Katalysator: 20 Teile Zellulose, 100 Teile 98prozentige Ameisensäure, 2—4 Teile getrockneter Chlorwasserstoff. Nach einigen Stunden ist die Masse knetbar und liefert beim Durchrühren in 24 Stunden eine sehr dickflüssige Lösung bei 15—18°. Diese wird mit Wasser ausgefällt und das so erhaltene Produkt ist in Essigsäure löslich.

Die Nitritfabrik macht folgende Angaben zur Herstellung von Formylzellulose. Man löst Zellulose in Schwefelsäure von 55° und wäscht und trocknet den durch Ausfüllen mit Wasser erhaltenen Niederschlag. Die so vorbehandelte Zellulose löst sich dann leicht in Ameisensäure. In einem anderen Patent verwendet die gleiche Firma Ameisensäure oder Salzsäure als Katalysatoren bei derselben Reaktion. In diesem Falle erhält man ein Gemisch von Mono-, Di- und Triformiat (Franz. Pat. 405293, 1909; Engl. Pat. 17036, 1909; Amerik. Pat., von Happff 953677, 955082, 1910; D. R. P. 219162 bis 163, 1907). Nach dem D. R.-P. 219163 unterwirft man zuerst die Zellulose der Einwirkung von Schwefelsäure oder Chlorzink und behandelt die so erhaltene Hydrozellulose mit Ameisensäure von möglichst hoher Konzentration. Nach dem Franz. Pat. 423774 stellen die Glanzstoffabriken Zelluloseformiat aus Baumwolle und konzentrierter Ameisensäure dar, unter Verwendung von Triphenylphosphat als Katalysator. — Berl und Smith (Franz. Pat. 423774) bevorzugen eine Mischung von 5 pCt. Schwefelsäure (66°) und absoluter Ameisensäure. Man erhält aber ein Monoformiat, das in den Solventien wenig löslich und daher schwer verwendbar ist. — Schneeberger und Dreyfus (Franz. Pat. 413671) behandeln 10 Teile Zellulose mit 65 Teilen absoluter Säure und 0,5 Teil Bleikammerkristallen bei sehr niederer Temperatur. — Baumann und Dresser (Franz. Pat. 396305, 1908) lassen auf Seidenabfälle absolute Ameisensäure wirken. Es bildet sich Fibroin- und Zelluloseformiat. — Die Aktiengesellschaft für Anilin (Engl. Pat. 22237, Franz. Pat. 435507) verwendet Halogen oder Halogenverbindungen, wie Cl, Br, BrJ, BrCl als Katalysatoren. — Dreyfus (Franz. Pat. 430606) benutzt saures Aethylsulfat zum gleichen Zwecke. Nach den Glanzstoffabriken (Franz. Pat. 420856, D. R.-P. 233589) erhält man bei Verwendung von Hydrozellulose (Denitrierte Nitro-Zellulose, Kupfer-Zellulose, Viskosespinnereiabfälle) ohne Katalysatoren eine Lösung derselben in Ameisensäure, durch einfaches 10stündiges Erhitzen auf 45°. Diese Lösung ist sehr wenig viskos. Die Internationale Zellulose-Gesellschaft (Franz. Pat. 423774, 428069) verfahren folgendermaßen: 100 Teile Baumwolle werden mit 1000 Teilen 98prozent. Ameisensäure und 1000 Teilen 84prozentiger Orthophosphorsäure behandelt. Nach mehrstündiger Einwir-

kung bei gewöhnlicher Temperatur erhält man einen weniggefärbten Sirup. Verdünnt man diesen mit Amylazetat oder Aethylalkohol, so entsteht ein Niederschlag. Dieser wird kräftig gewaschen und liefert durch Behandlung mit Triphenylphosphat ein zähes plastisches zelluloidähnliches Material. Dieser ist nach Thomson (Amerik. Pat. 695127, 1912) ein vorzüglicher elektrischer Isolator. Ellis (Amerik. Pat. 999498) vermehrt die Plastizität durch Zugabe von Rizinusöl und behauptet, daß das Material dann in Methylazeton löslich wird.

Eine Anzahl von Katalysatoren wurden außerdem vorgeschlagen und sind durch folgende Patente geschützt: Schwefelsäure (Franz. Pat. 276262, 1907, D. R.-P. 189836—837). Chlorzink (D. R.-P. 219163). Gasförmige Chlorwasserstoffsäure (Franz. Pat. 376262, D. R.-P. 189836—837.) Halogene (Franz. Pat. 435507), Sulfurylchlorid (Franz. Pat. 423197, 1910). Chlorhydrinsulfat (Engl. Pat. 24382); Chlorpyroschwefelsäure (D. R.-P. 237765). Zinkchlorid und SO_2Cl_2 oder SO_4HCl (D. R.-P. 237766). Aliphatische und aromatische Schwefelsäurederivate. Aethylsulfat und Phenolsulfonsäure (Franz. Pat. 430606).

Die Lösungsmittel für Zelluloseformiate sind wenig zahlreich. Die besten sind Ameisensäure und Chlorzink. Demming schlägt Pyridin in Mischung mit Chlorkalzium vor. Wacte (Amerik. Pat. 696211) und die Glanzstoffabriken (Franz. Patent 428069) verwenden Milchsäure. Die letztere Gesellschaft besitzt auch ein Verfahren zur Herstellung eines verspinnbaren Kollodiums. 20 Teile Viskoseabfälle werden mit 100 Teilen Ameisensäure und 50 Teilen 80prozent. Milchsäure behandelt. Man entfernt dann den Ueberschuß an ungebundener Ameisensäure durch Verdunsten im Vakuum und erhält so ein Kollodium, aus dem nach dem Verspinnungsprozeß die Milchsäure ausgewaschen wird. Die Milchsäure kann durch Phosphorsäure ersetzt werden.

Bronnert (Amerik. Patent 622243, 1909) benutzt die Laktate, von denen Natriumlaktat am geeignetsten ist. Dieses ist in Methylalkohol löslich und er benutzt letzteren als Verdünnungsmittel. Ebenso hat die Internationale Zellulosegesellschaft (D. R.-P. 239701, 237599, Franz. Pat. 400682) die Verwendung von Milch- und Phosphorsäure schützen lassen.

Wusch (D. R.-P. 237210, Belgisch. Patent 233786) endlich ließ sich einen Färbeprozeß für Zelluloseformiate schützen, bei dem das Rohmaterial mit Farbstoffen gefärbt wird, die durch die Wirkung der Ameisensäure nicht beeinflußt werden.

(Dieser Aufsatz über Formylzellulose ist nach dem französischen Original in der Zeitschrift „Le Caoutchouc et la Guttapercha" deutsch bearbeitet von Dr. Kiedscher.)

Tabelle über die patentierten Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung von Linoleum.

Zusammengestellt von Dr. Kausch-Berlin. (Fortsetzung.)

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst	D. R.-Patent Nr. 165 030 (19. III. 04)	Linoleum von tiefgehender Musterung wird durch Aufbringung von Deckmassefiguren vermittelst Musterwalzen auf eine Hilfsunterlage und Bedeckung des Figurengrundes mit anderer Deckmasse hergestellt und dabei ist die Hilfsunterlage als endlose Bahn ausgebildet und wird um sich drehende Musterwalze mit der Umfangsgeschwindigkeit der letzteren derart herumgeführt, daß sie jene Seite der Musterwalze bedeckt, welche die Deckmasse von der Empfangsstelle bis zur Abgabestelle trägt und somit selbst die Deckmasse in den Vertiefungen der Musterwalze festhält.
August Sommer in Siegen.	D. R.-Patent Nr. 167 101 (20. V. 05)	Einfarbiges Linoleum wird zwecks Verwendbarkeit zu Wandtafeln in der Weise hergestellt, daß während des Mischens zu der üblichen Linoleummasse Glasmehl, Bimssteinmehl und die Bestandteile des Wandtafellacks in entsprechenden Mengen zugesetzt werden, worauf die Linoleummasse in üblicher Weise durch Auswalzen, Pressen und Trocknen gebrauchsfähig gemacht wird.
Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 171 111 (17. V. 04)	Zwecks Erzielung einer fleckig gestreiften Musterung bei durchgehend gemustertem Linoleum werden zwei oder mehr gekörnte Linoleumdeckmassen oder dgl. von unter sich verschiedener Färbung zu mehrfarbigen Körpern derart lose verbunden, daß sich die einzelnen Massen von verschiedener Färbung noch nicht miteinander verwischen oder verschmieren, worauf die so vorgebildeten Deckmassekörper zum Belag ausgewalzt werden. Maschine zur Durchführung dieses Verfahrens.
Hugo Staeding in Hamburg.	D. R.-Patent Nr. 179 126 (31. I. 05)	Durchgemustertes Linoleum wird aus gekörnter Deckmasse in der Weise hergestellt, daß die Unterlage in ruhendem Zustande zunächst in einer Länge, die der handelsüblichen Stücklänge der fertigen Ware oder einem vielfachen desselben entspricht, mit dem mustergemäßen Deckmassenauftrag versehen, dann erst dieses Vorprodukt in einem Zuge ausgewalzt und mit dem Gewebe verbunden wird.
Rheinische Linoleumwerke Bedburg, Akt.-Ges., in Bedburg bei Cöln.	D. R.-Patent Nr. 184 492 (13. I. 06)	Die Linoleummasse wird unmittelbar vor ihrer Auftragung auf die Unterlage mit Mehl aus Reisstärke, Kartoffeln oder ähnlichen Pflanzenstoffen bestreut = durchgemustertes Linoleum.
A. A. Godfrey in Staines (Engl.).	D. R.-Patent Nr. 184 756 (20. I. 06)	Holzartig gemasertes Linoleum wird dadurch gewonnen, daß aus zweifarbiger Linoleummasse zunächst Bänder mit einfarbigen Außenflächen verschiedener Färbung ausgewalzt, diese Bänder sodann zu Scheibenspulen zusammengerollt und diese Scheibenspulen schließlich nebeneinanderliegend zwischen Walzen quer, d. h. die Spulenachse senkrecht zu den Walzenachsen gerichtet zu einer zusammenhängenden Bahn ausgewalzt werden. Ausführungsformen dieses Verfahrens.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
L. Wilhelm Seeser in Raguhn (Anh.).	Nr. 187 491 (2. IX. 05) Zusatz zu Patent Nr. 168 971	Aus Linoleum oder dgl. bestehender gemusterter Belag für Fußböden, Wände, Decken oder dgl. nach Patent 168 971 dadurch gekennzeichnet, daß in die Masse eine oder mehrere Gewebeschichten eingelegt sind.
E. Fraeber und Richard Holtkort in Bedburg.	D. R.-Patent Nr. 205 207 (17. IV. 07)	Durchgemustertes Linoleum wird aus gekörnter Deckmasse mittels durchbrochener Schablonen in der Weise hergestellt, daß man sowohl die durchbrochenen als auch die nicht durchbrochenen Teile der Schablone zum Auftragen der Deckmasse benutzt, wobei die nichtdurchbrochenen Teile zunächst Deckmasse aufnehmen, die sie dann durch Wenden der Schablone wieder abgeben. Vorrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens.
Gustav Frenkel in Köln.	D. R.-Patent Nr. 205 604 (28. IX. 06)	Blöcke aus verschieden gefärbten Linoleumdeckmasseschichten werden dadurch hergestellt, daß zunächst in einem Arbeitsgange gleichzeitig mehrere einfarbige, jedoch unter sich verschiedenfarbige Linoleummassen zu einzelnen einfarbigen Bändern ausgewalzt, darauf diese Bänder übereinanderliegend zu einem einzigen Bande zusammengewalzt werden und dieses Band durch Hin- und Herführung zu aufeinanderliegenden Lagen gefaltet wird, worauf diese Letztere zu einem Block zusammengepreßt werden. Vorrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens.
E. Traeber und Richard Holtkott in Bedburg.	D. R.-Patent Nr. 211 272 (8. XI. 07) Zusatz zu Patent Nr. 205 207	Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens des Hauptpatentes, bestehend aus einer Universalschablone, die aus kleinen, gleichförmigen, nach Art der Musterung abdeckbaren Zellen gebildet ist. Sie ist dadurch charakterisiert, daß die nach unten und oben offenen Zellen zwecks Bildung der nicht durchbrochenen Schablonenteile nach Art des herzustellenden Musters beliebig durch Einlegen von Blechscheiben oder dgl. einseitig verschließbar sind.
Karl Georg Ernst Werner in Bremen.	D. R.-Patent Nr. 212 781 (9. V. 07), Nr. 214 554 (11. I. 08), Zusatz zu Patent Nr. 212 781	Linoleumdeckmasseblöcke, aus denen gemaserte oder gestreifte Platten geschnitten werden sollen, werden aus Schichten von loser, gekörnter, mischfarbiger oder einfarbiger Deckmasse in der Weise gebildet, daß nach dem Auftragen jeder einzelnen Schicht ein Auswalzen und hydraulisches Pressen derselben erfolgt. Zweckmäßig werden die Schichten der verschiedenfarbigen, gekörnten Deckmasse teils mittels Schablonen in bestimmten Zeichnungen, teils als lose vorgepreßte dünne Scheibchen und teils in krummen, wellenförmigen, zickzackmoiréartigen oder dgl. Linien aufgetragen, wodurch schönere, natürlichere, interessantere Maserungs- bzw. Streifungseffekte erzielt werden.
Richard Holtkott in Bedburg b. Köln.	D. R.-Patent Nr. 215 932 (30. I. 08)	Gemustertes Linoleum wird in der Weise hergestellt, daß die Deckmasse als zwei oder mehr in Farbe voneinander verschiedene Schichten nacheinander auf die Unterlage aufgetragen, alsdann durch Vermischung der verschiedenfarbigen Deckmasseschichten an den Stellen und in dem Umfange der beabsichtigten Musterfiguren eine Musterung hervorgebracht wird.
Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 222 052 (7. II. 09), Zusatz zu Patent Nr. 171 111	Vorrichtung zur Herstellung von durchgehend gemustertem Linoleum, gekennzeichnet durch einen zylinder- oder kegelförmigen Behälter mit durchbrochener Endscheibe und einer einzigen umlaufenden Schnecke, zu der zur Bildung der mischfarbigen Deckmassekörper die Deckmassen von unter sich verschiedener Färbung aufgegeben werden, wobei die Schnecke die Einzelmasse, ohne sie zu verschmieren, zusammenpackt und die Gesamtmasse durch die Endscheibe hindurchzwingt.
Rheinische Linoleumwerke Bedburg, A.-G., in Bedburg.	D. R.-Patent Nr. 223 443 (1. IX. 08)	Linoleum wird auf Papierunterlage in der Weise hergestellt, daß die Papierunterlage durch Lochung oder in anderer Weise mit unebener Oberfläche versehen wird, damit die auf das Papier aufgetragene Linoleummasse an den Unebenheiten des Papiers einen Halt findet und eine ungleichmäßige Verteilung der Linoleummasse durch die Hin- und Herbewegung der Abstreichmesser vermieden wird. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens.
Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 228 847 (19. X. 09)	Formeinrichtung zur Herstellung von Inlaid-Teppichen aus Linoleum, dadurch gekennzeichnet, daß je eine Farbe der Hälfte eines Teppichs mit Borde darstellende Schablonen mittels hintereinander angeordneter Drehvorrichtungen in ihrer Ebene um 180° drehbar sind.
Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 241 984 (27. XI. 09)	Linoleumdeckmasseplatten zur Blockbildung für durchgehend gemasertes Linoleum werden dadurch gewonnen, daß man die Platten aus verschieden vorbehandelten, einzeln ausgewalzten und übereinander gewalzten Deckmassen, wie gekörnter Deckmasse, zu Würsten oder ähnlichen Körpern vorgeformter Deckmasse und Deckmassen von unter sich verschiedener Färbung enthaltender Deckmassekörper bildet.
Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 259 557 (27. VII. 09)	Das Verfahren zur Herstellung von Inlaidlinoleum, bei welchem die Musterteile auf einer Platte zusammengelegt und mittels einer Nadelplatte aufgenommen und auf die Jute abgelegt werden, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Nadel- oder Saugplatte die Musterteile von dem Formtisch zu dem Preßtisch trägt, währenddessen auf dem Formtisch bereits das neue Muster zusammengesetzt werden kann. Dadurch wird schnell gearbeitet und viel geleistet.

2. Verfahren bezw. Vorrichtungen zur Herstellung von Linoleum aus Deckmasseplatten.

Erfinder oder Patentinhaber.	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
F. Walton in London.	D. R.-Patent Nr. 52 863 (14. XI. 89)	Maschine zur Herstellung von Linoleummosaik, bei der die zum Ausschneiden der das Muster bildenden Schneidblöcke auf einer ruckweise gedrehten polygonalen Trommel angeordnet sind und durch Zusammenwirken mit einer Presse die in einer dem Muster entsprechenden Reihenfolge aufgelegten Linoleumblätter zerschneiden.
F. Walton in London.	D. R.-Patent Nr. 62 877 (1. IX. 91)	Maschine zur Herstellung von Linoleummosaik, bei welcher eine Trommel mit vorstehenden Stiften das Hinterlaggewebe herumführt und die Belegung desselben mit den das Muster bildenden Teilstücken durch rings um die Trommel verteilte, mit Ausschneide- und Ausstoßvorrichtungen versehene Schnittwalzen in der Weise erfolgt, daß die Musterstücke aus auf Preßwalzen zugeführten Linoleumbändern ausgeschnitten, zur Stifttrommel gebracht und durch die vorstehenden Stifte auf dem Hinterlagegewebe festgehalten werden.
Corticine Floor Covering Company Limited in London.	D. R.-Patent Nr. 70 204 (27. VIII. 92)	Gemusterte Fußbodenbeläge werden hergestellt durch einen einzigen Satz in ihrer Längsrichtung beweglicher Stempel, die den einzelnen Teilen des Musters entsprechende Stempelflächen besitzen und derart angeordnet sind, daß sie unter sich die Führung für die benachbarten Stempel und in ihrer Zusammensetzung das ganze Muster bilden.
J. S. Farmer in Salford (Lancaster), H. Sushington Storey und Isaak H. Storey in Lancaster.	D. R.-Patent Nr. 72 735 (6. IV. 93)	Maschine zur Herstellung von Linoleummosaik, bei der die das Muster bildenden Teile aus einfarbigem Material durch hintereinander geschaltete, paarweise übereinander angeordnete und mit den Musterteilen entsprechenden, ineinandergreifenden Ausschnitten und Erhabenheiten ausgestattete Walzen ausgeschnitten und selbsttätig und fortlaufend auf an den Walzen vorbeigeführtes Hinterlagsgewebe aufgelegt werden.
J. S. Farmer, A. J. Works in Salford, H. L. Storey und I. H. Storey in White Cross Mills (Lancaster).	D. R.-Patent Nr. 80 374 (6. IV. 94)	Die vorstehend beschriebene Maschine ist derart abgeändert, daß die die Musterstücke ausschneidenden Walzenpaare senkrecht zur Bewegungsrichtung des in unterbrochener Weise über einen Tisch geführten Grundstoffes bewegt werden und die Musterstücke selbsttätig auf den letzteren niederlegen, auf den sie dann durch eine Presse befestigt werden.
Th. J. Palmer in Newlands Bevreb, Lancaster.	D. R.-Patent Nr. 84 341 (4. IX. 94)	Ein vorübergehend flüssiges Bindemittel wird auf die Rückseite der zum Muster zusammengesetzten Platten oder auf die Innenseite des die Platten aufnehmenden Hintergewebes gleichmäßig dick so aufgebracht, daß beim Zusammenpressen des Linoleums auch die Fugen zwischen den Musterplatten ausgefüllt werden = Linoleummosaik.
F. Walton in London.	D. R.-Patent Nr. 85 573 (11. II. 94), Zusatz zu Patent Nr. 62 877	Schneidvorrichtung für Maschinen zur Herstellung von Linoleummosaik mit Schneidzylindern, die auf der ganzen Oberfläche mit Schneidmessern versehen sind.
W. G. Thomson in Halifax (York Engl.).	D. R.-Patent Nr. 87 902 (20. IX. 95)	Aus der oberen von zwei verschiedenfarbigen, aufeinanderliegenden Linoleumbahnen werden durch Stanzen Musterstücke in die darunter liegende Bahn unter gleichzeitiger Entfernung entsprechender Musterstücke aus derselben eingedruckt = Linoleummosaik.
W. Mather in Manchester.	D. R.-Patent Nr. 87 867 (13. VIII. 95)	Die das Muster bildenden Teilstücke werden auf dem Umfang des dieselben aus den Deckmassebahnen ausschneidenden Zylinders selbst zusammengesetzt und nach dem Zusammensetzen auf den Grundstoff übertragen = Linoleummosaik.
F. Walton in London.	D. R.-Patent Nr. 97 033 (5. I. 97)	Schneidzylinder für Maschinen zur Herstellung von Linoleummosaik mit beweglichen Ausstoßplatten.
F. Walton in London.	D. R.-Patent Nr. 98 611 (11. VIII. 96)	Die auf besonderen Schneidmaschinen ausgeschnittenen, farbigen Mosaikstücke werden mit Hilfe einer der Farbenzahl entsprechenden Anzahl Schablonenplatten auf Nadelplatten zu vollständigen Mustern zusammengesetzt, diese dann auf Unterlaggewebe übertragen und durch Pressen mit ihm vereinigt = Mosaikfußbodenbelag.
F. Walton in London.	D. R.-Patent Nr. 102 177 (11. IV. 97)	Die Deckmasseplatten werden auf einer der Anzahl der Farben des Musters entsprechenden Zahl von mit Nadeln besetzten Hilfssetzplatten zerschnitten, die für die Musterbildung erforderlichen Teilstücke dabei auf die Nadeln der Hilfssetzplatten übertragen und sodann die Musterstücke auf eine Sammelplatte übergeführt, mittelst welcher das farbig zusammengesetzte Muster auf den Grundstoff übertragen wird = Linoleummosaik.
Ch. H. Scott in Gloucester.	D. R.-Patent Nr. 108 765 (7. VIII. 98)	Die Musterstücke werden durch hohle Stanzen aus einer Schicht Linoleumdeckmasse gebildet und auf eine Unterlage übertragen und zwar werden die Deckmassestücke mit ringsumlaufenden erhöhten Kanten versehen, durch die die zwischen den nebeneinanderliegenden Deckmassestücken verbleibenden Fugen durch geringen Druck leicht geschlossen werden können = Linoleummosaik.

(Schluß folgt.)

Referate.

E. Knoevenagel: Ueber Azetylzellulose. (Vortrag Chem. Kongreß Bonn). Es wird über ein Verfahren der Darstellung von leichtlöslichen (sogenannten azetonlöslichen) Azetylzellulosen berichtet, das von den bisher bekannten Wegen der Bereitung azetonlöslicher Produkte abweicht. Bisher wurden leichtlösliche Azetylzellulosen entweder durch azetolytischen Abbau erhalten, wie in den ältesten Verfahren ihrer Darstellung, oder durch hydrolytisch spaltende und verseifende Prozesse, die auf fertige, schwerlösliche Azetylzellulose zur Anwendung gebracht wurden, wie in dem Verfahren von Miles und demjenigen der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., wobei Produkte von niedrigerem Azetylgehalt mit hydrolytisch stärker abgebautem Zellulosemolekül erhalten werden, als den schwerlöslichen Ausgangsazetylzellulosen zukommt.

Besonders wertvolle, viskos in Azeton lösliche Azetylzellulosen werden nun erhalten, wenn man sowohl die Azetolyse als auch die Hydrolyse und Verseifung so viel als möglich vermeidet, dadurch daß in Abwesenheit oder nach Beseitigung von etwa vorhandenem Essigsäureanhydrid azetonlösliche Azetylzellulosen je nach den genaueren Versuchsbedingungen mehr oder weniger erwärmt werden. Es finden dabei vermutlich Umlagerungen statt, ähnlich wie sie vereinzelt auch sonst bei Azetaten der Zuckergruppe (vergl. Tanret Compt. rend. 120, 194 (1895)) beobachtet wurden. Schon ohne jeden Katalysator und in Abwesenheit von Wasser lassen sich diese Umwandlungen bei Temperaturen um 100° in irgend einem Lösungsmittel für leichtlösliche Azetylzellulosen oder auch in Nichtlösungsmitteln durchführen. Die Azetylzahlen bleiben dabei hoch und die Kupferzahlen werden dem Ausgangsmaterial gegenüber nicht erhöht, sondern sogar erniedrigt, so daß verseifende und hydrolytische Spaltungen bei diesen Umwandlungen nicht angenommen werden können. Die besprochenen Umlagerungen lassen sich auch beschleunigen, einmal durch die Art des Lösungsmittels, dann auch durch die Gegenwart geringer Mengen Wasser, die bei vielen chemischen Prozessen Beschleunigungen hervorrufen, und schließlich auch durch eigentliche Katalysatoren, von denen insbesondere Neutralsalze und saure Salze bevorzugt werden, die auch in Gegenwart von geringen Mengen Wasser entweder gar keine oder nur ganz geringe verseifende Nebenwirkung zeigen.

Der ausführliche, durch Analysenbelege erläuterte Vortrag soll in der Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker veröffentlicht werden.

Dobbelstein, Vergleichsversuche mit Imprägnierungsverfahren für Grubenholz (Glückauf 1914, Nr. 16). Der Verein für die bergbaulichen Interessen im Oberbergamtsbezirk Dortmund beschloß im Jahre 1912 durch einen besonderen Ausschuß Vergleichsversuche mit verschiedenartig imprägniertem Grubenholz sowie Erhebungen darüber anstellen zu lassen, in welchem Maße das Imprägnieren von Grubenholz überhaupt wirtschaftlich ist. Im Jahre 1911 wurde auf 82 Schachtanlagen des Ruhrbezirks (also ⅓ der Gesamtzahl 250) imprägniert und zwar etwa 8 pCt. des Holzbedarfs dieser Zechen. Der gesamte Rundholzbedarf des Ruhrbezirks betrug damals (bei einer Förderung von 91 Mill. t Kohlen) 2175000 cbm, von dem etwa 2¾ pCt. (80000 cbm) imprägniert wurden. Als Imprägnierungsmittel wurden 1911 verwendet: Teeröl (auf 36 Schachtanlagen), Steinsalz (13 Anlagen), Karbolineum (6 Anlagen), Metallsalz Glückauf (4), Waschöl (3), Kreosotöl (2), Cruscophenol (1), Abraumsalz (1) und Naphthalin (1). — Als Verlängerung der Standdauer des imprägnierten Holzes gegenüber rohem Holz wurde ½ bis 7 Jahre angegeben. Der Versuchsausschuß beschloß mit Imprägniermitteln und Verfahren Vergleichsversuche anzustellen, um die Kosten für die verschiedenen Verfahren zu ermitteln und daran anschließend die imprägnierten Hölzer an geeigneten Stellen in verschiedenen Gruben auf ihre Standdauer hin zu prüfen. Die Versuche wurden im Dezember 1913 in Stendal (Versuchsanlage der Rütgerswerke) vorgenommen und zwar mit Kiefern-Stengel von 1,50 bis 1,90 m Länge und 15—16 cm Durchmesser. **I. Vakuum- und Druckverfahren.** Die Imprägniermittel wurden in einem Mischkessel aufgelöst, nach Bedarf erwärmt und dann in einen hochliegenden Vorratskessel gesaugt, in welchem vorher durch eine Vakuumpumpe eine Luftleere erzeugt war. Inzwischen wurde das Holz in den Imprägnierkessel gebracht, letzterer verschlossen und mit Hilfe der Vakuum- und Druckpumpe soweit von Luft entleert, wie es der Vorschrift des betreffenden Versuchsteilnehmers entsprach. Nachdem das Vakuum während der vorgeschriebenen Zeit unterhalten worden war, wurde die Imprägnierlauge aus dem hochliegenden Vorratskessel, woselbst sie eventuell durch Dampfschlange vorerwärmt wurde, in den Imprägnierkessel eingelassen und gleichzeitig ein zweiter Vorratskessel ebenfalls mit Imprägnierlauge aus dem ersten Vorratskessel gefüllt. Dann wurde mittels Flüssigkeitsdruckpumpe die Imprägnierflüssigkeit aus dem zweiten (nicht hochliegenden) Vorratskessel in den Imprägnierkessel bis zu der vorgeschriebenen Atmosphärenzahl nachgedrückt und der Druck für eine gewisse Zeit gleichmäßig gehalten, je nach der betr. Vorschrift.

	Durchmesser in Meter	Mantellänge bezw. Höhe in Meter	Fassungsraum in Liter
Mischkessel	1,505	1	1780
erster Vorratskessel	1,2	2,98	3500
zweiter Vorratskessel	0,6	2	665
Imprägnierzylinder	0,975	3,34	2600

1. Versuche mit Basilit (88 T. Fluornatrium + 12 T. Dinitrophenolanilin) der Firma Chem. Fabriken vorm. Weiler-ter-Meer in Uerdingen. Das Basilitsalz wurde in zwei Verdünnungen angewandt.

a) Lösungen mit 1,67 pCt. mit 2° Bé; die Lösungen wurden bei einer Temperatur von 11° C. verwendet, nachdem der mit Holz gefüllte Kessel eine Stunde lang unter einer Luftverdünnung von durchschnittlich 639 mm Hg gehalten worden war; dann wurde nach dem Einlassen der Lauge eine Stunde lang mit durchschnittlich 7,4 Atm. nachgedrückt; die Gewichtszunahme der Holzmenge von 1,378 cbm betrug 440,2 kg, also auf 1 cbm 322,4 kg. Bei einem Preise von 1,20 Mk. für das Salz betragen die Kosten für das Imprägniermittel also 6,51 Mk. auf 1 cbm Holz, dazu Arbeitslohn, Dampf, Amortisation ergibt insgesamt 7,86 Mk.

b) Verdünntere Basilitlösung (0,767 pCt. von 1° Bé). Nachdem der Imprägnierkessel mit dem Holz eine Stunde lang unter 644 mm gestanden hatte, wurde die 15° C. warme Lösung eingelassen und während 1 Stunde 50 Min. mit 7,6 Atm. nachgepreßt. Gewichtszunahme betrug bei 1,423 cbm: 427,8 kg, also auf 1 cbm: 300,6 kg. Kosten pro 1 cbm an Imprägniermittel: 2,77 Mk., dazu andere Spesen für Arbeitslohn (0,80), Dampf (0,15), Amortisation (0,50) = 4,22 Mk.

2. Versuche mit sog. Bayer-Salz (Lösung von Oxymercurichlorphenolnatrium und Natriumsulfat der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld).

a) 2,4prozentige Lösung von 3° Bé, auf 58° C. erwärmt. Imprägnierkessel eine Stunde auf 656 mm evakuiert, nach dem Einlassen der Lauge während zwei Stunden mit 7,1 Atm. nachgedrückt. Laugeaufnahme pro cbm: 395,7 kg. Bei einem Preis von 25 Pfg. für 1 kg Bayer-Salz berechnen sich die Kosten für das Imprägniermittel auf 2,41 Mk. für 1 cbm Holz, dazu 0,80 + 0,15 + 0,50 = insgesamt 3,86 Mk.

b) Bayersalz, 6prozentige Lösung von 7° Bé und Temperatur 64° C. Vakuum: 1 Stunde 658 mm, dann die Lauge eingelassen und mit durchschnittlich 7,2 Atm. 12 Minuten lang nachgedrückt. Aufnahme pro 1 cbm Holz: 266 kg Imprägnierflüssigkeit. Kosten für Imprägniersalz für 1 cbm Holz: 6,65 Mk., dazu 0,80 + 0,15 + 0,50 = 8,10 Mk.

3. Versuche mit Quecksilbersilikat (Mischung von 1 kg Sublimat + 76 kg Wasserglas + 0,7 l Ammoniak auf 1 cbm Wasser) der Elberfelder Farbenfabriken.

Nachdem das Holz im Kessel eine Stunde lang einer Luftverdünnung von 642 mm ausgesetzt war, wurde die kalte Lauge von 11°C. in den Kessel eingelassen und zwei Stunden lang mit durchschnittlich 7,2 Atm. nachgedrückt. Laugeaufnahme pro 1 cbm: 168 kg. Kosten: 1,50 Mk., dazu 1 Mk. Lizenzgebühr für Patent = 2,50 Mk., dazu allgemeine Kosten 0,80 + 0,15 + 0,50 = 3,95 Mk.

4. Versuche mit Glückauf-Salz der Grubenholz-Imprägn.-Ges. (Wolman-Verfahren). Dieses Salz enthält 28,12 pCt. Dinitrophenole und andere organische, in Alkohol lösliche Bestandteile, 16,10 pCt. Magnesia, 32,38 pCt. Schwefelsäure, 1,273 pCt. Chrom.

a) Lösung von 60 kg Salz in 1 cbm Wasser. Die Lauge hatte 4,3° Bé und wurde, nachdem der Kessel 40 Minuten lang auf 618 mm evakuiert war, mit 73° C. Wärme in den Kessel gelassen; dann wurde etwa 20 Minuten lang mit 2 Atm. und zum Schlusse einige Minuten mit 4 Atm. nachgedrückt. Die Gewichtszunahme betrug 208 kg auf 1 cbm. Kosten (bei einem Preise von 35 Pf. für das Kilo Salz) pro 1 cbm: 4,37 Mk., dazu 0,80 + 0,10 + 0,45 = 5,72 Mk.

b) Dreiprozentige Lösung von 2,2° Bé. Der Kessel wurde 30 Minuten lang auf 638 mm evakuiert, dann ließ man die Lauge ein und drückte bei 74° C. während 17 Minuten mit 2 Atm. und hinterher für einige Minuten mit 4 Atm. nach; dann ließ man die Lauge aus dem Imprägnierkessel ab und preßte eine halbe Stunde lang mit Preßluft von 5,6 Atm. Druck nach. Gewichtszunahme pro 1 cbm: 202,8 kg. Kosten für Salzverbrauch 2,24 Mk., dazu allgemeine Kosten = 3,58 Mk.

5. Imprägniermittel Vicsal der Deutschen Vicsalwerke in Essen/Ruhr, bestehend aus einer ammoniakalischen Metallsalzlösung, die 5,944 pCt. Kupfer, 1,383 pCt. Zink, 8,976 pCt. Ammoniak und 2,15 pCt. Phenole und Kreosote enthält. 5 Teile dieser Lösung wurden 95 Teilen Wasser zugesetzt; die Lauge besaß dann 1° Bé. Imprägnierkessel mit Holz wurde 30 Min. lang auf 638 mm evakuiert, die Lösung mit 13° C. in den Kessel eingelassen und mit 8 Atm. nachgedrückt. Aufnahme betrug 306,4 kg pro 1 cbm. Bei einem Preise der Vicsallösung von 52 Pf. pro 1 kg betrugen die Kosten für das Imprägniermittel für 1 cbm Holz: 7,97 Mk., dazu Arbeitskosten 0,80 + 0,10 + 0,45 = 9,32 Mk.

6. Teerölimprägnierung nach Rüping der Rütgerswerke. Der mit Holz gefüllte Kessel wurde zunächst 10 Minuten lang unter Druckluft von 4 Atm. gesetzt, dann das 80—90° C. heiße Oel in den Kessel nachgepreßt und 30 Minuten auf 7 Atm. gehalten; die Temperatur des Teeröles betrug dabei durchschnittlich 85° C. Nach dem Ablassen des Oeles wurde der Kessel mit dem Holz 20 Minuten lang auf 632 mm evakuiert. Gewichtszunahme 58,3 kg

auf 1 cbm. Kosten an Teeröl[1]) (Preis 6,12 Pf. pro Kilo) = 3,62 Mk. pro cbm, dazu Arbeitskosten 0,80 + 0,10 + 0,45 = **4,97** Mk.

II. Tauchverfahren.

1. Tränkung mit Sublimatlösung (Kyanisierung). In einem Holzbottich, der mit Talg gedichtet war, wurden die Grubenhölzer von 1,6 cbm Inhalt festgekeilt und mit 1,44 cbm Sublimatlösung in einer Verdünnung von 1:150 übergossen, so daß der Flüssigkeitsspiegel etwa 10 cm über der Holzpackung stand. Die Hölzer blieben 168 Stunden in der Lösung; während dieser Zeit wurden einmal 180 Liter Sublimatlösung von demselben Gehalt und am 5. Tage 360 Liter mit 3,7 kg Sublimat nachgefüllt. Da die Stärke der Lösung gleich blieb, muß sich 1,3 kg $HgCl_2$ abgelagert haben, zur Hälfte auf die Holzwandung, zur Hälfte auf die eingelagerten 1,6 cbm Grubenholz, das ergibt eine Mehraufnahme von rund 0,4 kg Sublimat auf 1 kg Holz. Die außerdem erfolgte Gewichtsunahme des Holzes betrug 137,4 kg oder 86 kg/cbm, so daß sich bei einem durchschnittlichen Preise von 4,50 Mk. für das Kilogramm Sublimat die Gesamtkosten an Imprägniermaterial auf $4{,}5\left(0{,}44\ \frac{86}{150}\right) = 4{,}40$ Mk. pro Kubikmeter Holz stellen; zuzüglich Generalspesen (0,50 Arbeitslohn + 0,20 Amortisation) ergibt sich **5,10** Mk.

2. Tauchversuch mit Quecksilbersilikatlösung der Elberfelder Farbenfabriken; hierzu verwandte man einen eisernen Behälter, der innen mit einem Teeranstrich versehen war, um eine Amalgamation der eisernen Wandung zu verhüten. Für 3 cbm Lösung wurden 2,5 kg Sublimat, 190 kg Wasserglas und 1,75 kg Ammoniak verwandt. Die Mehraufnahme des Holzes an Sublimat betrug nach 163 Stunden Einlagerung 0,15 kg per cbm. Die Kosten für das Imprägniermittel betragen (bei einem Preise von 4,50 Mk. für 1 kg. Sublimat, 5,5 Pf. für 1 kg Wasserglas und 30 Pf. für ein Liter Ammoniak) an Flüssigkeitsaufnahme rund 0,48 Mk. und an Quecksilberniederschlag rund 0,68 Mk. pro cbm Holz; dazu kommt 1 Mk. Lizenzgebühr pro cbm Holz; insgesamt Kosten für das Imprägniermittel 2,26 Mk., dazu 50 Pf. Arbeitslohn und 20 Pf. Amortisation = **2,86** Mk.

3. Tauchverfahren mit Cruscophenol (Mischung von 10 pCt. wasserlöslichen Kresolen und 90 pCt. Teeröl) der Firma Kruskopf in Dortmund. Die auf 81° C. erwärmte Oelmischung wurde in einen mit 1,369 cbm Grubenholz beschickten Kessel eingelassen. Nach halbstündiger Einlagerung zeigten die Stempel eine Gewichtszunahme von 13,1 kg/cbm. Der Preis des Cruscophenol (abzüglich Faßwert) betrug 12 Mk. pro Kilo, so daß sich die Oelkosten auf 1,57 Mk. für den Kubikmeter Holz stellen, zuzüglich 50 Pf. Arbeitslohn, 10 Pf. Dampf und 5 Pf. Amortisation ergibt sich **2,22** Mk.

4. Teerölimprägnierung durch Eintauchen in heißes Teeröl von 83° C.; das Teeröl wurde in den 1,365 cbm Grubenholz enthaltenden Kessel eingelassen; nach Einlagerung von 1 Stunde ergab sich Oelaufnahme von 9,5 kg pro cbm Holz; bei einem Oelpreise von 0,62 Mk. pro kg betragen die Kosten auf 1 cbm Holz 0,57 Mk., dazu Arbeitslohn (0,50), Dampf (0,10), Amortisation (5 Pf.) = **1,22** Mk.

5. Imprägnierung mit Mykantin von den Höchster Farbwerken. Mykantin besteht aus 24 pCt. Dinitrophenolsalzen, 36 pCt. ligninsulfosauren Salzen, 40 pCt. Wasser und Verunreinigungen. Die Stempel wurden mit einer 2prozentigen Lösung angestrichen und dann nochmals in die Lösung getaucht. Pro cbm Holz wurden 7 kg Lösung verbraucht. Bei einem Preise von 2 Mk. für 1 kg Mykantin betragen die Kosten für das Imprägniermaterial 0,28 Mk. für den cbm Holz.

6. Trockene Erhitzung in Feuerungs-Abgasen. Zur Abtötung der Fäulniskeime wurden die Stempel 2 Stunden lang bei 250—300° erhitzt und dann zur einen Hälfte in eine 10prozentige Wasserglaslösung, zur anderen in eine gleichstarke, mit 67,5 pCt. Kalk versetzte Wasserglaslösung eingetaucht; die Flüssigkeitsaufnahme betrug 32 kg, bezw. 18 kg. Die Kosten betragen im ersten Falle 0,18 Mk., im zweiten Falle 0,07 Mk. pro cbm., bezw. zuzüglich 50 Pf. Arbeitslohn und 20 Pf. Amortisation **0,88** Mk. bezw. **0,77** Mk.

Die imprägnierten Hölzer wurden in vier verschiedene Zechen geschickt, so daß von jeder Sorte die gleiche Stempelzahl auf jede Schachtanlage entfiel, wo sie nebeneinander in Strecken eingebaut wurden, die voraussichtlich nicht in Druck kommen. In den Versuchsstrecken sollen in gewissen Zeitabständen Temperatur- und Feuchtigkeitsmessungen sowie Gasanalysen gemacht werden. Nach Jahresfrist wird der Versuchsausschuß die verschiedenen Strecken befahren und über den Befund berichten. Bei dieser Gelegenheit soll ein Stempel jeder Firma herausgenommen und dieser die eine Hälfte davon, die andere dem Materialprüfungsamte zugesandt werden, um den Flammpunkt sowie die Dauer bis zur Entzündung festzustellen. Nach 5jähriger Standdauer sollen einige von den mit den verschiedenen Imprägnierungmitteln behandelten Hölzern an das Materialprüfungsamt gesandt und dort auf Festigkeit und Entflammbarkeit untersucht werden; auch eventuelle physikalische Veränderungen der Hölzer sollen festgestellt werden. Eventuelle Fäulniserscheinungen sollen näher untersucht werden. -s.

[1]) Das verwendete Teeröl von 11,5° Bé entsprach den Vorschriften der preußischen Staatsbahn.

Bücher-Besprechungen.

Einführung in die chemische Laboratoriumspraxis. Hilfsbuch für Techniker und Laboranten. Von Dr. **E. Kedesdy** in Berlin. — Vortrag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. — Preis M. 6.80, geb. M. 7.55.

Das vorliegende Buch ist dem Wunsche des Verfassers entsprungen, denjenigen jungen Leuten, die als Laboranten in ein Fabrik- oder Handelslaboratorium eintreten, eine kurze Anleitung an Hand zu geben. Im ersten Teile des Buches sind die hauptsächlichsten der im Laboratorium gebräuchlichen Geräte und ihre Handhabung geschildert, während der zweite Teil einen kurzen Ueberblick über das Gesamtergebnis der anorganischen Chemie sowie eine kurze Einführung in die organische Chemie gibt.

Vielleicht wäre es zweckmäßig, das Buch in zwei Abteilungen herauszugeben, um den Laboranten und Studierenden, welche sich speziell für Laboratoriumstechnik interessieren, aber im übrigen chemische Lehrbücher besitzen, die Anschaffung zu erleichtern. Kurze Hilfsbücher speziell für Laboratoriumspraxis gibt es nicht viele und das von Kedesdy scheint recht empfehlenswert. —s.

Die Nitrozellulosen. Ihre Bildungsweisen, Eigenschaften und Zusammensetzung, von Dr. **C. Haeussermann**, Professor an der Technischen Hochschule in Stuttgart. — Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig. 1914.

Vorliegende Schrift soll jüngere Fachgenossen in das Gebiet einführen und ihnen den Ueberblick über die diesbezügliche Journal- und Patentliteratur der letzten Dezennien erleichtern. Die rein technologische Seite des Gegenstandes, ebenso Stickstoffbestimmungs- und Stabilitätsproben, sowie die auf der Verarbeitung der Schieß- und Kollodiumwolle beruhenden Industriezweige sind nicht berücksichtigt, vielmehr bringt die 34 Seiten umfassende Broschüre nach einer geschichtlichen Einleitung zunächst einen Abschnitt über: Verhalten der Baumwollzellulose gegen Salpetersäure und Salpeterschwefelsäure im allgemeinen, woran sich dann das Hauptkapitel über Schieß- und Kollodiumwollen anreiht; letzteres gliedert sich in die Abschnitte: Grundzüge der Herstellungsverfahren, physikalische Eigenschaften, Wirkungen der Wärme und des Lichts, Löslichkeitsverhältnisse, Verhalten gegen Agentien und chemische Zusammensetzung.

In gedrängter Form wird eine Fülle von Material übersichtlich mitgeteilt, während in zahlreichen sorgfältigst bearbeiteten Fußnoten Hinweise auf die Originalliteratur bezw. Ergänzungen gegeben werden.

In drei kurzen Kapiteln finden wir zum Schlusse noch Mitteilungen über Nitrohydro- und Nitrooxyzellulosen, über Nitroamyloide und Nitrozellulosedextrine, sowie über Salpetrigsäureester der Zellulose.

Die vortreffliche Arbeit wird jedem Nitrozellulose-Chemiker sehr willkommen sein. —s.

Berge, Dr. A. Die Fabrikation der Tonerde. VI. u. 70 Seiten und 20 Abbildungen. Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden. Bd. XXX. Wilhelm Knapp, Halle a. S. 3.80 M., gebd. 4.40 M.

Verfasser bespricht nach einem geschichtlichen Ueberblick über die Entwicklung der Tonerdeindustrie besonders eingehend die Verarbeitung des Bauxits, über die er eigene Erfahrungen besitzt, dann die Verwendung der Tonerde und ihrer Salze, und schließt mit statistischen Angaben. Er beabsichtigt namentlich die Literatur und die Fortschritte der letzten 20 Jahre zu sammeln. Die Schrift bildet eine gute, kurze Einführung in das Spezialgebiet. Daß diejenigen Verfahren, welche dem Verfasser persönlich vertraut sind, besonders eingehend erörtert werden, ist natürlich. Der Fachmann wird hier ohne weiteres kritisch sondern; wer sich über das bearbeitete Gebiet nur unterrichten will, kommt durchaus auf seine Rechnung und findet bei weiterem Studium der einschlägigen Spezialliteratur in den Zeitschriften auch Angaben über die Konkurrenzverfahren, die hier nur weniger eingehend behandelt werden konnten. Das Werk ist vom Verlag in gewohnter guter Art ausgestattet worden und kann empfohlen werden.

Ueber die Aenderung des optischen Verhaltens der Zellulose bei der Nitrierung von Dr. phil. **Hans Ambronn**. Verlag von Wendt und Klauwell in Langensalza. 1914. Preis M. 1.—.

Einiges aus dieser Arbeit ist im Referatenteil dieser Zeitschrift (Seite 211/3) mitgeteilt. Die ausführlichen Untersuchungen über das Verhalten von nitrierter Ramie im Polarisationsmikroskop finden sich in dem vorliegenden Hefte. —s.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch. (Patentklasse 8).

Belgisches Patent 260794. J. Doms in Brüssel. Regeneriertes Leder, welches das Leder in allen seinen Anwendungsweisen ersetzen kann, z. B. für Tapeten, Verkleidungen u. a. Lederabfälle werden gemahlen und mit einem Bindemittel in eine Paste verwandelt, diese Paste wird auf eine Unterlage aus Fasern geklebt. S.

Belgisches Patent 260780. P.-B. Damgaard und M.-P. Rasmussen in Frederiksberg und Kopenhagen. Verfahren zur Herstellung horn- und lederartiger Stoffe aus Leder und Lederabfällen. Man gibt zu den Abfällen eine Säure, entfernt die Säure und mischt die Abfälle mit Tischlerleim. S.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-P. 273800 vom 25. V. 1913. Dr. R. Willstätter in Berlin-Dahlem. Verfahren zur Herstellung von mit Wasser, Alkohol oder Salzlösungen fällbaren Lösungen aus Zellulose oder zellulosehaltigen Stoffen in konzentrierter Salzsäure. Es wurde gefunden, daß Salzsäuren von ungewöhnlich hoher Konzentration, die sich zwar nicht im Handel befinden, aber durch Aufbesserung der technischen Sorten mit Chlorwasserstoff bei niedriger Temperatur gewonnen werden können, ein wesentlich anderes Verhalten gegen die Zellulosen und die Zellulose enthaltenden Stoffe zeigen als Säure mit 37—38 pCt. HCl. Es ist mit den hochkonzentrierten Säuren gelungen, sehr rasch und reichlich Zellulose, Hydro-, Hydrat- und Oxyzellulosen, sowie Zellulose, die in gebundener Form vorliegt, in Lösung zu bringen; aus Holz und anderen zellulosehaltigen Stoffen wird nämlich ungefähr ebenso rasch und vollständig die Zellulose herausgelöst. Die geeigneten Säuren z. B. von 40,8 und 41,4 Prozent Chlorwasserstoff liefern 12- bis 15prozentige Zelluloselösungen oder homogene Mischungen mit Zellulose. Die Grenze der Anwendbarkeit findet sich also jenseits des Prozentgehaltes unserer üblichen rauchenden Salzsäuren, nämlich beim spez. Gewicht 1,199 (15°), d. i. bei einem Prozentgehalt von 38,9; gut geeignet sind erst Säuren mit mindestens 39,5 Prozent ClH. Die Chlorwasserstoffsäure wirkt bei niedriger und bei gewöhnlicher Temperatur nur ziemlich langsam hydrolytisch abbauend auf die Zellulose ein. Daher läßt sich die Polyose durch Absaugen von Chlorwasserstoff mit oder ohne Verdünnen oder unmittelbar durch Verdünnen, z. B. mit Alkohol, Wasser, Salzlösungen, verdünnten Säuren oder Alkalien, als elastische oder gelatinöse Masse ausfällen, oder sie läßt sich beim Auspressen durch Düsen in Fadenform bringen. Die Lösungen sind geeignet zur Zellstoffgewinnung, zur Darstellung von Zelluloseestern und zur Herstellung elastischer Massen, für Films, Ersatzmittel von Seide u. dgl. Es wurde z. B. 1 Teil Baumwolle mit 12 bis 15 Teilen Salzsäure (Dichte 1,209 bei 15°) bei 15° kurze Zeit geknetet, bis rückstandslos eine viskose Flüssigkeit entstanden ist. Daraus wird das Chlorwasserstoffgas (zusammen mit Luftblasen) zum großen Teil abgesaugt und wiedergewonnen. Sodann preßt man die Lösung durch Düsen in Wasser als Koagulationsflüssigkeit. Oder es wird 1 Teil feines Holzmehl bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Teilen Salzsäure (Dichte 1,212 bei 15°) eine halbe Stunde lang verrührt, sodann eine viertel bis halbe Stunde stehengelassen. Die Flüssigkeit wird darauf von unlöslichem Lignin abfiltriert und gefällt. S.

D. R.-P. 273029 vom 7. V. 1910, Zus. z. Pat. 269193. Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges. in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseestern der Fettsäuren. Das Hauptpatent bezieht sich auf die Herstellung von Zelluloseestern durch Einwirkung von Azetanhydrid oder anderen Fettsäureanhydriden mit oder ohne Anwendung von Lösungsmitteln auf Zellulose bei Gegenwart von Chloriden der Schwefelsäure. Es ist dort angegeben, daß die Reaktion bei Anwendung von Sulfurylchlorid erst beim Erwärmen eintritt. Es wurde weiter gefunden, daß man mit Sulfurylchlorid auch ohne zu erwärmen arbeiten kann, wenn man die Zellulose in Form genügend gereinigter und gebleichter Baumwolle und genügend Chlorid anwendet. Während bei Ausführung der Reaktion bei 50—80° auf 10 Teile Watte schon 0,5 Teile Sulfurylchlorid genügen, sind beim Arbeiten ohne Wärmezufuhr mindestens 2 Teile davon nötig. Es werden z. B. 10 Teile reine, lufttrockne Verbandwatte mit einem Gemisch von 25 Teilen Azetanhydrid, 40—80 Teilen Eisessig und 1 Teil Pyrosulfurylchlorid gleichmäßig durchtränkt. Nach kurzer Zeit findet bei geringer Temperaturerhöhung Verschleimung statt. Nach etwa 24 Stunden ist vollständige Lösung eingetreten. Die Temperaturerhöhung kann nahezu vollständig dadurch vermieden werden, daß man aus der Zellulose vorher durch Erhitzen den Wassergehalt entfernt. Die Esterifizierung dauert dann bei Verwendung derselben Mengenverhältnisse etwas länger, etwa 3 Tage. Die mittels Sulfurylchlorids oder Pyrosulfurylchlorids erhaltenen Lösungen sind im Gegensatz zu den nach anderen Verfahren, z. B. mittels Schwefelsäure oder Phosphorchloride hergestellten gänzlich ungefärbt und wasserhell und eignen sich ganz besonders zum Verspinnen auf Kunstseide. S.

D. R.-P. 274782 vom 25. XII. 1912. Chemische Fabrik Buckau in Magdeburg. Verfahren zur Herstellung von Trichloräthylen aus Azetylentetrachlorid. Tetrachloräthan wird in Gegenwart von Thoriumoxyd bei höchstens 390° gespalten. Es werden z. B. 200 g Tetrachloräthan durch ein 1,6 m langes und 2 cm weites, auf 360—390° elektrisch geheiztes Glasrohr, welches mit mit Thoriumnitrat getränktem und geglühtem Bimsstein gefüllt ist, während 2 Stunden hindurchgeleitet. Dabei werden 68 pCt. der theoretisch erhältlichen Menge an Trichloräthylen gewonnen. Hexachlorbenzol wird nicht in erheblichen Mengen gebildet. S.

D. R.-P. 273706 vom 29. IV. 1911. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von in Essigsäure und in Chloroform unlöslichen Azetylzellulosen. Es wurde gefunden, daß bei geeigneter Anwendung der verschiedensten Katalysatoren wie Schwefelsäure, Neutralsalzen, Bisulfaten, organischen Sulfosäuren, Sulfinsäuren usw. bei Azetylierungsversuchen der Zellulosen die zunächst gebildeten, in Essigsäure und Chloroform löslichen Azetylzellulosen bei längerer Berührung mit diesen Katalysatoren je nach der Art des Katalysators und seiner Anwendungsweise nach Menge und Temperaturen mehr oder weniger rasch in neue Azetylzellulosen übergehen, die sich durch ihre Unlöslichkeit in Chloroform und in Essigsäure auszeichnen. Für diese Umwandlung ist es einerlei, ob die in Chloroform und in Essigsäure löslichen Azetylzellulosen in Lösung oder in ungelöstem Zustande vorliegen, in jedem Falle gehen sie bei geeigneter Berührung mit solchen Katalysatoren in die genannten unlöslichen Produkte über. Man erhält z. B. in Essigsäure und in Chloroform unlösliche Azetylzellulosen, wenn man gemäß den Verfahren der Patentschriften 159524, 180667, 203178 und anderen in Gegenwart, teils auch in Abwesenheit von Lösungsmitteln für Azetylzellulose die Azetylierung der Zellulose, wie bekannt, durchführt und dann z. B. bei Zimmertemperatur stehen läßt, bis entnommene Proben in Essigsäure und in Chloroform unlöslich geworden sind. Dieselben unlöslichen Azetylzellulosen erhält man auch, wenn man die fertigen, in Essigsäure und in Chloroform löslichen Azetylzellulosen in Lösungsmitteln oder ohne Lösungsmittel mit geeigneten Katalysatoren in Berührung bringt. Eine Verseifung durch Wasser findet nicht statt. S.

D. R.-P. 274658 vom 10. I. 1913. Max Wassermann in Kalk-Cöln. Verfahren zur Herstellung von Lösungsflüssigkeit für Zellulose. Versuche haben ergeben, daß es gelingt, Lösungen mit einem bis jetzt noch nicht erreichten Kupfergehalt darzustellen, wenn man wie folgt verfährt: 100 ccm Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,91 und 24° Be. werden bei niederer Temperatur mit 25 g Chlorammonium versetzt und in diese Flüssigkeit 25 g Kupferoxydul eingebracht. Diese gehen hierbei vollkommen und schnell in Lösung. Hiernach werden bei Aufrechterhaltung der niedrigen Temperatur 25 ccm Kalilauge von 28 Prozent, oder eine entsprechende Menge Natronlauge hinzugefügt und gut durchgemischt. Der sich bildende, hellblaue Niederschlag setzt sich, sofern die Flüssigkeit in der Kälte aufbewahrt wird, in 2 bis 3 Stunden vollständig ab. Die überstehende Flüssigkeit, die einen sehr erheblichen Kupfergehalt besitzt, wird nun abfiltriert und löst Zellulose und Zellstoff in hohem Grade auf. Die Mischungsverhältnisse können nach oben und unten entsprechend verändert werden. Man kann z. B. mehr oder weniger Chlorammonium anwenden und die Kupferoxydulmenge bis auf 50 g erhöhen. S.

D. R.-P. 274260 vom 18. VII. 1912. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Gebilden aus Azidylzellulosen. Lösungen von Azidylzellulosen in mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln werden zur Herstellung von Fäden, Häuten, Ueberzügen, Tüllen usw. nach dem vorliegenden Verfahren mit Fällbädern aus konzentrierten wäßrigen Salzlösungen behandelt. Zu Fällbädern sind bei Azidylzellulosen für die genannten Zwecke bisher Wasser oder mit Lösungsmitteln für Azidylzellulosen mischbare organische Flüssigkeiten benutzt worden, in denen die Azidylzellulosen unlöslich sind. Es wurde gefunden, daß die mit starken Salzlösungen gefällten Gebilde besonders gleichmäßig koagulieren und leicht auswaschbar sind, sowie starken Glanz, große Klarheit, hohe Elastizität und außerordentliche Festigkeit besitzen und sich ihrer Gleichmäßigkeit halber gut färben lassen, während beim Ausfällen in reines Wasser nur ein viel weniger festes und klares Fadengebilde zu erzielen ist. Die Benutzung von Salzen zur besseren Ausfällung der Azidylzelluloselösung ist zwar nach der französischen Patentschrift 426436 bekannt, doch werden dort die Salze zu den Lösungen der Azidylzellulose zugesetzt, und es können auch der Koagulierungsflüssigkeit Salze zugesetzt werden. Es wird jedoch in diesen Salzlösungen nicht annähernd der Effekt erzielt, den man durch die direkte Verwendung von fast gesättigten Salzlösungen erreicht. Erst bei sehr hoher Konzentration der Lösung tritt eine gleichmäßige, durch den Faden hindurchgehende Koagulierung auf, was nicht zu erwarten und auch bisher nicht bekannt war. Das Verfahren kann insbesondere mit den in direktem Azidylierungsverfahren von Zellulosen gewonnenen primären Eisessig- oder Ameisensäurelösungen ausgeführt werden. Dazu geeignete Lösungen können aber auch durch Auflösen fertiger Azidylzellulosen in den genannten oder anderen geeigneten Lösungsmitteln hergestellt sein. Die Konzentration der fällenden Salzbäder und ihre Temperatur können in gewissen Grenzen abgeändert werden. Um Fäden herzustellen, preßt man beispielsweise eine primäre Azetylzelluloselösung, die im wesentlichen Eisessig als Lösungsmittel enthält, in ein Fällbad, das für die Wiedergewinnung der Essigsäure vorteilhaft aus konzentrierter wäßriger Natriumazetatlösung besteht. Nach dem Passieren des Bades können die Fäden direkt aufgehaspelt und ausgewaschen werden. Auch kann das Fällen, Auswaschen und Trocknen des Fadens in einem Gange hintereinander vorgenommen werden, so daß gleich der fertige, trockne Faden aufgehaspelt wird. S.

D. R.-P. 274201 vom 17. III. 1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Cöln a. Rh. Verfahren zur Darstellung vom 1.3-Butylenglykol. Aldol wird in saurem Medium elektrolytisch reduziert. Es werden z. B. 100 Teile Azetaldehyd langsam mit 40 Teilen kalten Wassers unter Eiskühlung versetzt. Man läßt dann bei 10° C. eine Auflösung von 2,5 Teilen Pottasche in 25 Teilen Wasser hinzufließen. Unter Rühren hält man die Flüssigkeit 14 Stunden auf 10°. Die erhaltene Lösung säuert man mit 25prozentiger Schwefelsäure an und füllt mit dieser Säure

auf 750 Teile auf. Die Flüssigkeit wird nun in dem Kathodenraum (etwa 300 qcm nutzbare Kathodenfläche) einer geschlossenen Zelle etwa 24 Studen elektrolytisch reduziert bei einer Stromstärke von 2 Amp. auf 100 qcm Kathodenfläche. Man neutralisiert mit Kreide, saugt vom Gips ab und gewinnt durch fraktionierte Destillation das 1.3-Butylenglykol. Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. vom Azetaldehyd an Glykol, während man etwa 30 pCt. an Alkohol wiedergewinnt. Die Stromausbeute beträgt etwa 30 pCt. S.

D. R.-P. 274202 vom 29. I. 1913. Dr. Felix Kaufler in Brückl, Kärnten. Verfahren zur Darstellung von Essigestern des Amylalkohols und seiner Homologen. Monochlorkohlenwasserstoffe, z. B. Chlorpentan oder Chlorhexan werden mit porösem, voluminösem Natriumazetat umgesetzt, welches dadurch erhalten wird, daß wasserfreies Natriumkarbonat mit der annähernd äquivalenten Menge starker Essigsäure abgesättigt und das Reaktionsprodukt durch Erwärmen unterhalb seines Schmelzpunktes von der Hauptmenge seines Wassergehaltes befreit wird. Die Wirksamkeit des Natriumazetats kann durch Zusatz eines Katalysators, vorteilhaft eines Kupfersalzes, erhöht werden. S.

D. R.-Patent Nr. 274416 vom 7. IX. 1913 (Unionspriorität vom 4. XI. 1912). Standard Varnish Works in Port Richmond, New-York. Verfahren zur Herstellung von Lackmischungen. Man stellt eine geeignete Lackbasis (Gummi- und Oelgrundlage) her und unterwirft diese einer solange ausgedehnten Erhitzung (eventuell in Gegenwart von die Oxydation befördernden Zusatzmitteln [Metalloxyd], bis ein trocknes Häutchen der Basis, das sich aus einer geeigneten Lösung dieser Basis abscheidet, eine wachsartige oder mattglänzende Oberfläche zeigt. Die Lackbasis wird zweckmäßig in soviel Verdünnungs- oder Lösungsmittel (Kohlenwasserstoff) gelöst, daß ein Politurlack entsteht, der eine Viskosität von etwa 140° Tagliabne unter Standardbedingungen besetzt. K.

D. R.-Patent Nr. 274084 vom 11. IX. 1913. (U. Prior.: 16. IX. 1912). Emil Pollacsek in Spezia, San Bartolomeo. Verfahren zur Herstellung eines wasserunlöslichen Kleb- und Imprägnierstoffs durch Eindampfen von mit Kalk versetzter Sulfitablauge unter Zusatz von Mineralöl. Der Erfindung gemäß läßt man zur Ablauge, nachdem sie mit einem kleinen Ueberschuß an Kalk versetzt und so weit eingedampft ist, bis sich Schaumbildung zeigt, tropfenweise ein schweres Erdöldestillat aufließen, welches die Wirkung äußert, die sich ausscheidenden Kalkverbindungen einzuhüllen. Das Gemenge aus Oel und Kalksalzen kann aus den Verdampfapparaten von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt und in seine Bestandteile zerlegt werden, um das Oel wiederzugewinnen. Die von ihrem Kalküberschuß befreite Flüssigkeit wird so weit eingedampft, bis eine herausgenommene Probe sich eben noch flüssig erweist, indem sie von einem Stabe, ohne zu erstarren, abfließt. In diesem Stadium fügt man der heißen dickflüssigen Lauge etwa 5 Prozent Schweröl bei und mischt gründlich durch. Diese Behandlung benimmt dem Produkt nicht seine Klebkraft. Es folgen nun die Maßnahmen, um das Produkt in Wasser unlöslich zu machen. Dies wird dadurch bewirkt, daß man ihm so viel Schweröl beimengt, daß auf 4 Teile etwa 5 Teile Oel kommen, worauf man mit 1,5 Teilen Kalkbrei mischt und das Ganze zum Kochen bringt. Das auf die angegebene Weise hergestellte Produkt stellt ein Bindemittel für pulverförmige und feinkörnige, im Wasser unlösliche Körper bezw. ein Imprägniermittel für Holz, Hanfseile o. dgl. dar, welches, je nach den Materialien, welche gebunden oder imprägniert werden sollen, in verschiedenen Mengenverhältnissen und im Gemisch mit Kalkhydrat, entbenziniertem Rohöl und Wasser zur Anwendung kommt. Beispiele: a) Zur Imprägnierung von Holzarten und Hanfseilen muß das Mittel in mehr oder weniger flüssigem, heißen Zustande auf die möglichst wasserfreien Materialien einwirken. Sind die Stoffe mit der Masse gesättigt, was sich daran zu erkennen gibt, daß sich auf dem Flüssigkeitsspiegel keine Luftblasen zeigen, so werden die getränkten Gegenstände in einem mäßig warmen Luftstrome getrocknet. Die Imprägnierflüssigkeit wird vorteilhaft aus 50 Gewichtsteilen fester Grundmasse, 50 Gewichtsteilen von Benzin befreitem Rohöl und 15 bis 20 Gewichtsteilen Kalkhydrat bereitet, welches Gemenge man mit so viel Wasser innig vermischt und so lange bei Luftzutritt erhitzt, daß die Flüssigkeit eine Dichte von 20 bis 25° Bé aufweist. b) Um Eisenerz oder Gichtstaub mit Eisenabfällen zu einer festen Masse zu verbinden, nimmt man auf 100 Teile Material 5 bis 7 Teile fester Grundmasse und 3 bis 4 Teile Kalkhydrat, setzt so viel Wasser zu, daß die Masse eben durchtränkt wird und erhält so eine formbare Masse. c) Zum Brikettieren von Kohlenklein nimmt man auf 100 Teile Material 4 bis 5 Teile Grundmasse, 5 Teile von Benzin befreites Rohöl und 2 Teile gebrannten Kalk oder entsprechend mehr Kalkhydrat. Der Wasserzusatz wird so bemessen, daß das Bindemittel eine Dichte von 32 bis 35° Bé. besitzt. d) Zur Herstellung von Massen zu Isolierungs- und Pflasterungszwecken aus entsprechenden pulverförmigen oder kleinkörnigen Stoffen bedient man sich eines Bindemittels aus 5 bis 10 Teilen Grundmasse auf 100 Teile Pulver o. dgl. nebst 1 bis 6 Teilen Rohöl und 8 bis 15 Teilen Kalkhydrat. K.

D. R.-Patent Nr. 273344 vom 13. VII. 1913. Sigmund Schwimmer in Budapest. Unentzündliches und nicht explodierendes Lösungsmittel für eingetrocknete Oelfarben-, Lackanstriche und dergl. (Zusatz zum Patent Nr. 234264.) In dem Gemisch gemäß dem Hauptpatent (Tetrachlorkohlenstoff, Trichloraethylen, Pentachloraethylen und Paraffin) können eine oder mehrere der chlorierten Verbindungen oder alle durch andere Halogensubstitutionsprodukte der Methan- und der Benzolreihe bezw. solche halogenisierte Kohlenwasserstoffe dieser Art und insbesondere der Benzolreihe ersetzt werden, welche außer durch Halogen auch noch in anderer Weise (z. B. durch halogenisierte Amine, Phenole oder dergl.) substituiert sind. Das Paraffin kann ganz oder teilweise durch Kolophonium ersetzt werden. K.

D. R.-Patent Nr. 273343 vom 12. VI. 1913. Sigmund Schwimmer in Budapest. Unentzündliches und nicht explodierendes Lösungsmittel für eingetrocknete Oelfarben- und Lackanstriche (Zusatz zum Patent 234264). Man mischt Tetrachlorkohlenstoff, Trichloraethylen, Pentachloraethylen, Tetrachloraethan mit Paraffin. Auch kann eine der drei erstgenannten Verbindungen weggelassen werden. K.

D. R.-Patent Nr. 273347 vom 28. II. 1913. Firma Ernst Ferd. Waentig in Großenhain i. Sa. Verfahren zur Gewinnung eines Leinölfirnis-Ersatzes (Zusatz zum Patent Nr. 272465). Tierische Oele (Fischöle, Tran) werden mit 15 pCt. Wasser nach Zusatz von $^{1}/_{2}$ pCt. Mangansulfat oder Erdalkalien im Autoklaven auf 10—30 Atm. Druck erhitzt. Dann wird das Reaktionsprodukt zwecks weiterer Entsäuerung der Destillation mit Heißdampf von 220—375° C. unterworfen. K.

D. R.-Patent Nr. 273346 vom 17. VIII. 1913. Joseph von Jasinski in Warschau. Verfahren zur Herstellung eines in Alkohol unlöslichen bezw. schwerlöslichen Siegel- und Flaschenlackes. Als Ausgangsstoffe werden neben den üblichen Farben und Füllmitteln die Harze benutzt, die bei der Extrahierung des rohen Kautschuks bezw. der rohen Guttapercha mit solchen Lösungsmitteln, welche den reinen Kautschuk bezw. die reine Guttapercha nicht lösen, als Extrakte gewonnen werden. K.

Französisches Patent Nr. 466263. Husberg & Cie. Verfahren zum Imprägnieren von Holz. Vor der Imprägnation wird das Holz unter Minderdruck gesetzt, dann mit Wasserdampf und komprimierter Luft behandelt, hierauf wird das Holz imprägniert und schließlich wieder unter Minderdruck gesetzt. K.

Französisches Patent 18345, Zusatz zu 417274. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. Verfahren zur Herstellung von Estern der Zellulose. Das Verfahren des Hauptpatentes betrifft die Herstellung azetonlöslicher Zelluloseester und besteht darin, daß Zellulose oder ihr nahestehende Umwandlungsprodukte mit azetylierenden Mitteln in Gegenwart saurer Sulfate aromatischer Amine behandelt werden. Es wurde weiter gefunden, daß man mit demselben Ergebnis die neutralen Sulfate verwenden kann. Man bringt z. B. in ein Gemisch aus 400 Gewichtsteilen Eisessig, 500 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid und 40 Gewichtsteilen o-Toluidinsulfat 100 Gewichtsteile Zellulose. Die Zellulose wird langsam bei 30—35° weich und ist nach einigen Stunden vollkommen gelöst. Die erhaltene Lösung zeigt eine sehr große Viskosität. Man läßt dann die Reaktion unter Rühren weiter gehen, bis eine mit Wasser gefällte Probe nach dem Waschen und Trocknen in Azeton vollkommen löslich ist. Dann wird das Produkt in der üblichen Weise isoliert. Es ist löslich in Azeton, in einem Gemisch von Essigester und Alkohol 4 : 1, in einem Gemisch von Chloroform und Alkohol und von Nitrobenzol und Alkohol. Ein weiteres Beispiel betrifft die Verwendung von Methylaminsulfat oder Anilinsulfat. S.

Französisches Patent 466009. V.-J.-Ant. Pauthonier. Verfahren zur Behandlung von Zelluloseazetaten, um sie in verschiedenen Lösungsmitteln löslich zu machen unter Erhaltung ihrer Homogenität. Die nach den verschiedenen Verfahren hergestellten Zelluloseazetate sind im allgemeinen löslich in Tetrachloräthan mit oder ohne Alkohol oder in Chloroform mit oder ohne Alkohol, sie sind aber nicht oder nur wenig löslich in Azeton, Methylazetat und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Um sie in diesen Mitteln löslich zu machen, hat man die Azetylzellulosen hydrolysiert, und zwar durch verdünnte Säuren, kaltes oder heißes Wasser oder Basen oder basische Salze. Diese Hydrolyse verläuft leicht ungleichmäßig, so daß Teile bereits hydrolysiert sind, wenn andere noch nicht oder kaum angegriffen sind. Die Ursache dieser Ungleichmäßigkeit wird in der Patentschrift eingehend erörtert. Es wurde nun gefunden, daß man diesen Uebelstand vermeiden kann, wenn man zu der Lösung des Zelluloseazetats in Essigsäureanhydrid und Eisessig nicht Wasser oder einen Kristallwasser enthaltenen Körper zusetzt, sondern einen Stoff, der mit dem Essigsäureanhydrid unter Essigsäurebildung reagiert, (z. B. Azeton, welches Azetylazeton und Essigsäure liefert, oder Phenol, aus dem neben Essigsäure Phenylazetat sich bildet. Auch Chloral wird angeführt.) es lassen sich alle Körper verwenden, die Zelluloseazetate lösen können und sich mit Essigsäureanhydrid unter Abgabe von OH verbinden. Da auf diese Weise in das Reaktionsgemisch kein Wasser kommt, findet keine Fällung statt und man erhält ein gleichmäßiges Produkt, welches sich zur Herstellung von Zelluloid, Films usw. besonders eignet. S.

Oesterreichisches Patent Nr. 64570. Louis Doyen in Paris. Verfahren zum Beizen von Holz. Die Oberfläche des Holzes wird in einem geschlossenen Behälter oder Raum der Einwirkung von Stickstoffdioxyddämpfen ausgesetzt. K.

Belgisches Patent 259495. A. Bernstein in Chemnitz. Verfahren zur Herstellung einer Viskoselösung aus Holzzellulose. Die mit Schwefelkohlenstoff behandelte Alkalizellulose wird schnell gewaschen, dann wird die noch feuchte Masse unter Zusatz von Alkali gelöst. S.

Oesterreichisches Patent 63438. G. Diesser in Zürich. Verfahren, um dem aus der Lösung von Albumin in Ameisensäure erhältlichen Produkte elastische Eigenschaften zu verleihen. Es ist bekannt, daß Albumin von Ameisensäure schon in der Kälte gelöst wird. Der beim Verdunsten der Säure verbleibende Rückstand ist wasserunlöslich, hat aber die Eigenschaft, beim Trocknen spröde zu werden. Man hat versucht, diesem Körper durch die verschiedensten Zusätze die mangelnde Elastizität zu geben. Dabei ergab sich, daß die Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd hierzu ganz besonders geeignet sind. Läßt man eine Lösung von Albumin in Ameisensäure verdunsten, indem man gleichzeitig die Bildung der erwähnten Kondensationsprodukte hervorruft, so erhält man durchsichtige, wasserunlösliche, elastische Häutchen. Die Beobachtung läßt sich in der Textilindustrie, der Papierfabrikation, der Herstellung von Films usw. verwenden. Man versetzt z. B. 2 g einer 10prozentigen Lösung von Albumin in Ameisensäure (spez. Gew. 1,22) mit einem Tropfen Phenol und einem Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von Oxalsäure in Ameisensäure (1,22). Man läßt die Ameisensäure verdunsten, z. B. durch Erhitzen, legt das abgezogene Häutchen zunächst bei Zimmertemperatur in Formalin, erhitzt hierauf während einiger Minuten und spült schließlich in kaltem Wasser längere Zeit nach. Die Mengenverhältnisse von Phenol, Oxalsäure, Formalin, auch die Versuchsanordnung können abgeändert werden. Es werden z. B. 2 g einer wie oben dargestellten Albuminlösung mit einem Tropfen Anilin und 2 Tropfen Phenol versetzt. Im übrigen verfährt man wie oben angegeben. Man kann auch ohne Kondensationsmittel arbeiten. Auch die Reihenfolge der Zusätze zu der Albuminlösung ist veränderungsfähig. S.

Oesterreichisches Patent 60087. H. V. Walker in Newark, Ver. St. Verfahren zur Herstellung eines Lösungsmittels für Schießbaumwolle und andere Stoffe. Man läßt unterchlorige Säure, die man zweckmäßig aus Alkalikarbonat und unterchlorigsaurem Alkali gewonnen hat, auf Kohlenwasserstoffe, insbesondere olefinhaltige Kohlenwasserstoffe, z. B. Gasnaphtha, einwirken und scheidet nach erfolgter Reaktion den öligen, aus einem Gemisch von unveränderten Kohlenwasserstoffen und Chlorhydrinen bestehenden Teil von dem wässrigen Teil der Flüssigkeit ab. Der ölige Teil wird einer fraktionierten Destillation unterworfen und der verbleibende, aus Chlorhydrinen bestehende Rückstand wird mit Aetzalkali oder Erdalkali zersetzt oder destilliert. Das Gemisch von Olefinoxyden kann außer zum Lösen von Nitrozellulose auch zum Lösen von Rohgummi, Asphalt, Lackgummiarten, gekochtem Leinöl u. ä. dienen. S.

Schweizerisches Patent Nr. 64531. Dr. Joacim Dos Santos Victor Duarte in Coimbra (Portugal). Verfahren zur Konservierung und Herabsetzung der Entzündbarkeit des Holzes. Das Holz wird mit einer überschüssiges Ammoniak enthaltenden Lösung von Ammonium-, Zink- und Kupfersalzen der Salizylsäure durchtränkt. K.

Belgisches Patent 259073. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. Unentzündliche Lösungen von Zellulosenitraten für Lacke und Verfahren zu ihrer Herstellung. Man gibt ein geeignetes Aethan- oder Aethylenchlorid, welches kein Lösungsmittel für Nitrozellulose ist, zu einer konzentrierten Lösung von Nitrozellulose. S.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

Britisches Patent Nr. 5335/1913. Edward Charles Robert Marks in London. Masse zum Verstopfen von Löchern in Pneumatikreifen. Die Masse besteht aus mehreren festen, zerkleinerten, in Wasser unlöslichen Körpern von verschiedenem spezifischen Gewicht (Holzpulver, Holzkohle, Sand, Siliciumoxyd, Tonerde, Eisenoxyd, Bleioxyd, Bleikarbonate), einem mehr oder weniger löslichen Stoff (von stärke- oder eiweißartigem Charakter), einem trocknen pulverigen Stoff (gemahlener Talk) und Wasser. K.

Französisches Patent Nr. 465417. Thomas Daniel Kelly. Verfahren zur Herstellung einer elastischen, festen, widerstandsfähigen, undurchlässigen und isolierend wirkenden Masse. Man mischt kolloide Substanzen wie Leim oder Gelatine mit Oelen oder Fetten, bestehend aus Glyzerinestern, oder mit Mineralölen, denen Glyzerin zugesetzt worden ist. Dann fügt man Metalloxyde (Blei-, Zink- oder Eisenoxyd), Portlandzement oder Kalk- oder Magnesiumzement zu. K.

Schweizerisches Patent Nr. 64284. Albert Oetker in Altona-Ottensen. Elastische Polster- und Füllmasse. Die Masse besteht aus gebrauchtem vulkanisierten Weichgummi und einem Bindemittel aus Guttapercha, Kautschuk, Harz und Paraffin. K.

Schweizerisches Patent Nr. 64239. Ago Lederkitt-Industrie-Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Triest (Oesterreich): Klebemittel. Das Klebemittel besteht aus einer Zelluloidlösung (z. B. 20—30 Gew.-Teile Zelluloid, 100 Gewichtsteile Azeton) und einer organischen Säure (z. B. 0,5—2 Gew.-Teile Oxalsäure). K.

Amerikanisches Patent Nr. 1087815. Albert Oetker in Ottensen (bei Altona). Elastische Polster- und Füllmasse. Die Pferdehuffüllmasse besteht aus zerkleinertem, weichen Kautschuk und einem Bindemittel aus Guttapercha (50 pCt.), Kautschuk (10 pCt.), Harz (10 pCt.), Paraffin (30 pCt.) und Benzoësäure. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1089064. Fedor Lehmann und Johannes Stocker in Berlin. Verfahren zur Herstellung von vegetabilischem Leim. Man behandelt Seegras mit einer verdünnten Säure und einem Adstringens (Tannin) und setzt zu der erhaltenen Lösung Glyzerin. Zweckmäßig kocht man das Seegras in Wasser, filtriert die Lösung, setzt die verdünnte Säure und das Tannin zu und erhitzt das Ganze längere Zeit. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R.-P. 273936 vom 17. VI. 1913. Dr. E. Berl und Dr. M. Isler in Tubize-Brüssel. Verfahren zum Verspinnen von Nitrozellulosequellungen zum Zwecke der Herstellung von Fäden, künstlichem Roßhaar, künstlichem Stroh, Filmbändern und dergl. Die bisherigen Verfahren zum Naßspinnen von Nitrozellulosekollodium weisen sehr wesentliche Nachteile auf. Vor allem hat es sich als notwendig erwiesen, zur Auflösung der Nitrozellulose in den benötigten Lösungsmitteln trockene Nitrozellulose zu verwenden. Verspinnt man nämlich im Wasser ein Kollodium, das mit der beim Trockenspinnverfahren angewandten feuchten Nitrozellulose hergestellt ist, so erhält man weiße, undurchsichtige, unelastische Produkte, die nur geringen Wert besitzen. Die bisher als notwendig befundene Trocknung der Nitrozellulose erfordert aber, um Unfällen, die durch spontane Zersetzung vorkommen können, vorzubeugen, eine weitgehende Stabilisierung der Nitrozellulose. Immer aber bleibt die große Gefahr des Arbeitens mit trockener Nitrozellulose bestehen. Des weiteren hat es sich als zweckmäßig erwiesen, beim Naßspinnverfahren das billigere Lösungsmittelgemisch Aether-Alkohol durch andere teurere Lösungsmittelgemische, so z. B. Gemische, die aus Methylalkohol, Aethylalkohol und wenig Aether bestehen, zu ersetzen. Die angeführten Nachteile des Naßspinnens lassen sich nun dadurch vermeiden, daß man die wie gewöhnlich ausgeschleuderte feuchte Nitrozellulose mit 20 bis 30 pCt. Wassergehalt in Aether-Alkohol löst, wobei vorteilhaft an Stelle des beim Trockenspinnverfahren angewandten Mischungsverhältnisses von 60 Teilen Aether und 40 Teilen Alkohol ein Lösungsmittelgemisch verwendet wird, in dem der Alkohol vorwaltet, so z. B. Gemische von 40 bis 50 Teilen Aether und 60 bis 50 Teilen Alkohol. Man erhält sehr elastische, klare, in ihrem Querschnitt durchaus regelmäßige Fäden, wenn man an Stelle des bisher verwendeten Fällbades aus reinem Wasser ein solches aus erwärmtem verdünnten Alkohol benutzt, wobei dieser zweckmäßig in Stärke von 25 bis 50 Volumprozent zur Verwendung kommt. Es hat sich ferner gezeigt, daß die Entfernung des Aethers aus dem koagulierten Produkte um so besser vor sich geht, je näher das Koagulationsbad dem Siedepunkte des Aethers, also 35,5° C., gehalten wird. Unter diesen Bedingungen ist die Erzielung von glasklaren, durchsichtigen Fäden mit kreisrundem Querschnitt mit Spinngeschwindigkeiten möglich, welche denen des Trockenspinnverfahrens mit 40 bis 50 m in der Minute nicht nachstehen. Es ist klar, daß durch geeignete längere Führung der Fäden in der Fällflüssigkeit die Hauptmenge des Aethers und beim Nachbehandeln der Spinnprodukte mit Wasser fast aller Alkohol mühelos wieder gewinnbar ist. S.

D. R.-P. 274044 vom 20. XII. 1912. Dr. Saly Culp in Barmen. Verfahren zur Verdickung von Natur- und Kunstseidenfäden ohne Erschwerung. Die Faser wird in einem geeigneten Bade einer Gasentwicklung ausgesetzt, die erzeugt wird z. B. durch Niederschlagen von kohlensaurem Kalk auf oder in der Faser und Zersetzen des Niederschlages durch eine verdünnte Säure oder durch Einleiten von Kohlensäure aus einer Bombe. S.

Britisches Patent 20718 vom Jahre 1912. W. H. Duckworth und W. Royle in Macclesfield. Eine Strangfärbe-, Wasch- und Bleichvorrichtung für künstliche Seide u. dgl. Die Kunstseidenstränge sind auf gerillten Walzen aufgehängt, die an einem Ende ein Zahnrad tragen. Dieses Zahnrad wird durch eine endlose Kette bewegt. Eine solche endlose Kette ist an jeder Seite der Färbe- usw. kufe angebracht und die beiden Ketten laufen in verschiedenen Richtungen, so daß auch die gerillten Walzen mit den Kunstseidensträngen in entgegengesetzter Richtung gedreht werden. Die Zahnräder und die Lager der gerillten Walzen ruhen auf einem durch Seile bewegbaren Rahmen, mit dem sie aus der Kufe gehoben und in die Kufe eingesenkt werden können. (2 Zeichnungen). S.

Britisches Patent 6387 vom Jahre 1913. Dr. Leon Lilienfeld in Wien. Verbesserte Herstellung künstlicher Fäden. Zelluloseäther, d. h. Zellulosederivate, in denen eine oder mehrere Hydroxylgruppen des Zellulosemoleküls durch Alkoholradikale ersetzt sind, werden für sich oder unter Zusatz von weichmachenden Mitteln, Farbstoffen, Füllstoffen, organischen oder anorganischen Pigmenten auf Kunstfäden verarbeitet. Man löst die Aether z. B. in Benzol, Alkohol, Alkohol-Benzol oder dergl. mit oder ohne Zusatz anderer Zellulose-Derivate wie Nitrozellulose, Azetylzellulose, Formylzellulose oder ähnlicher Stoffe und mit oder ohne ein weichmachendes Mittel wie Oel, Fett, Phenolphosphorsäureester oder dergl. und bringt die Mischung in Fäden durch Austretenlassen durch feine Oeffnungen. S.

Französisches Patent 464344. E. Crumière et Cie. Verfahren zum Metallisieren flacher oder gewellter Schichten und von Fäden aus Zellulose. Es werden natürliche oder künstliche Harze verwendet, welche Bronzen oder Metallpulver auf Zelluloseprodukten wie Baumwolle, Leinen, Hanf, Jute, Ramie usw. fixieren. Man löst z. B. 10 g Bakelit in 100 Teilen Terpentinöl und

gibt 20 g Bronzepulver zu. Die zu überziehenden Stoffe werden dann eingetaucht und danach frei oder unter Spannung getrocknet. Genannt werden weiter Patentgummi und Mastix als Bindemittel und Benzol, Toluol usw. als Lösungsmittel. Den Harzlösungen kann ein Weichmachungsmittel zugesetzt werden. S.

Belgisches Patent 259137. B. Borzykowski in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Fäden aus Viskose. Man läßt die Viskoselösung in Form von Fäden in eine neutrale oder saure Lösung von Mineralsalzen und organischen Nitrosobasen eintreten. S.

Belgisches Patent 259219. M. Denis in Mons. Maschine zum gleichzeitigen Spinnen, Waschen und Trocknen von Viskosefäden. Die Viskoselösung muß vor ihrem Eintritt in die Spinndüsen eine doppelte Gruppe von Filtriervorrichtungen passieren, von denen die eine augenblicklich außer Betrieb gesetzt werden kann, während die Filtration durch die andere Gruppe weitergeht. Beim Austreten aus der Spinndüse geht der Faden durch ein Koagulierungsbad von geringem Volumen, dessen Zirkulation und Niveau regelbar sind. S.

Belgisches Patent 260694. A. Leinweber in Chemnitz. Verfahren und Einrichtung zum Zerschneiden von Bändern aus feuchtem Papier in schmale Streifen, die zu Fäden verarbeitet werden können. Das Papierband, das auf einer besonderen Einrichtung mit Einkerbungen oder Löchern in der Trennungslinie versehen ist, wird durch Schneiden oder Zerreißen in feine Bänder zerteilt. S

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-P. 274348 vom 14. IV. 1912, Zusatz zum D. R.-P. 249947. Verfahren zur Darstellung von zur Ueberführung in Kautschuk oder kautschukartige Stoffe geeigneten Kohlenwasserstoffen. Das Verfahren geht statt von Terpentinölen direkt vom Dipenten aus, welches nach einer der bekannten Darstellungsweisen, beispielsweise aus Pinen durch Isomerisation oder unter dem Einfluß verdünnter alkoholischer Schwefelsäure gewonnen werden kann. Es taucht z. B. in ein Gefäß mit Dipenten ein durch den elektrischen Strom im Glühen erhaltener Silundstab ein. Das Gefäß ist mit einem Rückflußkühler verbunden. Man erhält so eine Ausbeute von etwa 60 pCt. Isopren vom Siedepunkt 35—40°. S.

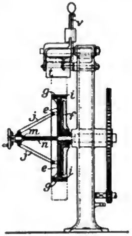
D. R.-P. 275016 vom 5. X. 1913. Dr. Hermann Timpe in Braunschweig. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse für Kunstseide und andere geformte Gebilde. Frische Magermilch wird bei gewöhnlicher Temperatur mit so viel konzentrierter Alkalilauge vermischt, daß der Gehalt an Natronhydrat 2 Prozent beträgt bezw. die äquivalente Menge von Kaliumhydroxyd. Sobald diese Konzentration erreicht ist, gesteht die Milch augenblicklich zu einer körnigen Gallarte, die sogleich filtriert wird. Die Filtration muß sehr schnell geschehen, da sich sonst die alkalische Lösung gelb bis braun färbt und das daraus gewonnene Eiweiß nicht nur dieselbe Farbe annimmt, sondern auch in seinen sonstigen Eigenschaften verändert wird. Das Filtrat wird daher schnell mittels Säure neutralisiert, wodurch das Albuminat ausfällt. Dieses wird mit warmem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine merklich saure Reaktion mehr zeigt und alsdann wieder in etwa 3prozentiger Alkalilauge gelöst, wodurch sich nunmehr auch bei längerem Stehen keine Gelbfärbung mehr zeigt. Diese alkalische Albuminatlösung läßt man bei einer Temperatur von 18 bis 20° C. etwa 8 Stunden stehen, bei höherer Temperatur kürzere Zeit, bei tieferer Temperatur länger, bis das durch Säuren gefällte Produkt eine beim Erwärmen plastische, fadenziehende Masse bildet, wovon man sich von Zeit zu Zeit durch eine Probe überzeugt. Die Lösung wird sodann durch Säure gefällt, nachdem diese vorher mit etwa 1/4 Prozent einer verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung vermischt war. Bei der Fällung wird sich infolge der durch die Neutralisation bewirkten Temperaturerhöhung das Fällungsprodukt zusammenballen und leicht von der sauren Flüssigkeit trennen lassen. Die plastische Masse wird alsdann noch durch Waschen und Kneten mit warmem Wasser von anhaftender Säure befreit und kann dann sogleich im erhitzten Zustande zu Fäden ausgezogen oder in Formen gepreßt werden. Nach dem Erkalten ist die geformte Masse fest und wird dann noch durch Einwirkung von Formaldehyd oder sonstiger, unlöslich machender Stoffe in bekannter Weise behandelt. S.

Britisches Patent Nr. 7038/1913. Mc. Tavish, Ramsay & Co. und Andrew Lawson Ramsay in Dundee (Schottland). Verfahren zur Herstellung von Kunstholz. Gemahlenes Holz (Holzmehl) wird mit Zelluloseazetat und kaustischer Soda oder kaustischem Kali oder Harzleim oder Soda und Alaun gemischt, das Ganze mit Jute- oder Hanfabfällen, die vorher in heißes kaustisches Alkali getaucht worden sind, versetzt, getrocknet und gepreßt. K.

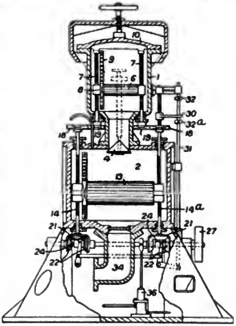
Britisches Patent Nr. 25029/1912. Hope Lyle Galloway in Southcroft, Kilmacolm (Renfrew) und William Johnstone Frame in Croßhill (Glasgow). Apparat zum Imprägnieren von Holz. Der Apparat besteht aus einer Anzahl von Zylindern oder Behältern und Vorrichtungen zum Bewegen dieser in verschiedene Stellungen. K.

Britisches Patent Nr. 11615/1913. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Cöln und Elberfeld. Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation des natürlichen oder künstlichen Kautschuks. Die Vulkanisation des Kautschuks wird in Gegenwart von Derivaten des Pyperidins (z. B. Piperidyldithio-Karbaminsäure oder Monopiperidylharnstoff) oder seiner Homologen durchgeführt. K.

Britisches Patent Nr 25181 v. J. 1912. G. W. Price in Warrington und R. Bridge in Castleton: Vorrichtung zum Wickeln von Radreifen oder ähnlichen ringförmigen Kautschukgegenständen. An einem Ständer ist eine Scheibe f drehbar gelagert, welche verschiebbare Speichen e mit Kreisbogenstücken i trägt. Die Speichen sind durch Lenker j mit einer Mutter m verbunden, die auf einer Schraube n sitzt. Durch Drehen der Schraube wird die Mutter verschoben, so daß die Speichen radial bewegt werden, bis die Kreisbogenstücke i sich innen gegen eine Formtrommel g legen und diese dadurch festgehalten wird. Der aufzuwickelnde Kautschukstreifen befindet sich auf einer durch eine Bandbremse beeinflußten Rolle und wird beim Drehen der Scheibe f mit der erforderlichen Spannung auf die Trommel g aufgewickelt. Eine Rolle t, welche an einem Gewichtshebel v gelagert ist, preßt die einzelnen Lagen des Kautschuks zusammen. Neben der Vorrichtung ist ein Ständer vorgesehen, auf dem ein verschiebbarer Support für Schneid-, Schleif-, Polier- oder andere Werkzeuge befestigt ist. Die ganze Vorrichtung ist zum Aufspannen verschiedener großer Formtrommeln geeignet. H.



Britisches Patent Nr. 27599 v. J. 1912. Archibald Montgomery Low in London: Maschine zur Verarbeitung von Altkautschuk. Zwei Kammern 1 und 2, welche übereinander angeordnet sind, stehen durch einen Kanal mit einander in Verbindung. Dieser kann durch ein Ventil 4 verschlossen werden. Die Kammer 1 schließt ein Deckel 10 luftdicht ab, während Kammer 2 mit einem ebenfalls durch ein Ventil verschließbarer Auslaßkrümmer 34 versehen ist. An die Kammer 1 ist eine Luftpumpe 36 angeschlossen, mittels welcher die Luft aus der Kammer abgesaugt werden kann. In der Kammer 1 befinden sich zwei wagerechte zusammenarbeitende Walzen 6, deren Lager durch Schrauben 7 gehoben oder gesenkt werden. Dabei werden die Walzen durch Zahnstangen 9 und zugehörige Zahnräder in Umdrehung versetzt. Die gleiche Anordnung für zwei Walzen 13 ist in der Kammer 2 vorgesehen. Die Schraubenspindeln zur Verschiebung der Walzenlager sind durch Stopfbüchsen nach außen geführt und durch Zahnräder 18, 19 und 21, 22, 24 mit einer von der Riemenscheibe 27 angetriebenen wagerechten Hauptwelle verbunden. Von den Zahnrädern 22, 24 steht jeweils nur eins durch eine Kupplung mit der Welle in Verbindung, so daß je nach Einschaltung des einen oder anderen Rades die Schrauben in entgegengesetztem Sinne gedreht und damit die Walzen 6 und 13 gehoben oder gesenkt werden. Die Antriebshebel der Kupplungsmuffen der Wendegetriebe sind durch ein Gestänge mit einer verschiebbaren Stange 31 verbunden, auf der Anschläge 32, 32a befestigt sind. Gegen diese trifft ein Arm 30 auf der Schraubenspindel 14a und wird von dieser derart bewegt, daß er gegen einen der Anschläge stößt, sobald die Walzen 6, 13 am Ende ihres Weges angelangt sind. Es erfolgt dann die Umsteuerung der Wendegetriebe, so daß die Walzen in entgegengesetzter Richtung verschoben werden. Nach der Bearbeitung in der Kammer 1 wird Ventil 4 geöffnet und der Kautschuk in die Kammer 2 befördert, zweckmäßig, indem die Walzen 6 verschoben werden, ohne daß eine Drehung erfolgt. Während hier die Bearbeitung wiederholt wird, geschieht die Füllung der Kammer 1 mit neuem Material. Aus Kammer 2 gelangt die Masse in der gleichen Weise durch Krümmer 34 in Formen. H.



Britisches Patent Nr. 11175/1913. Armand Pidoux in Genf (Schweiz) und Paul de Carsalade du Pont. Verfahren zum Verbinden von Kautschuk. Man bestreicht die zu verbindenden Kautschukgegenstände mit Terpenkohlenwasserstoffen oder flüchtigen Kohlenwasserstoffen (mit Ausnahme einer Kautschuklösung) und preßt sie kalt oder heiß zusammen. K.

Britisches Patent Nr. 19871/1913. Société Thomas Bazin, Casanova & Cie. in Bordeaux (Frankreich). Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes. Man mischt ein animalisches oder tierisches Oel in der Kälte mit Schwefelblumen und setzt Schwefelchlorid hinzu. K.

Britisches Patent Nr. 26199/1912. Edmund Joseph Byrne in London. Verfahren zum Koagulieren und Konservieren von Kautschukmilch. Man spritzt die Kautschukmilch in dünner Schicht über eine Fläche und setzt diese der Einwirkung eines Koagulierungsmittels aus. K.

Britisches Patent Nr. 3707/1913. Edmund Joseph Byrne in London. Verfahren und Apparat zum Koagulieren und Konservieren, Antiseptischmachen und Trocknen von Kautschukmilch. Man läßt die entsprechenden Mittel in direkten Strahlen auf den in dünner Schicht über eine feste Fläche ausgespritzten Kautschukmilchsaft einwirken. Der Apparat besteht aus einer Kammer mit konzentrisch darin angeordneter Trommel, auf die die Kautschukmilch gespritzt wird und Vorrichtung zum Zuführen der Koaguliermittel usw. K.

Französisches Patent Nr. 466243. Xylos Rubber Company. Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk. Man behandelt den vulkanisierten (eventuell Gewebe enthaltenden) Altkautschuk unter geeigneter Temperatur und geeignetem Druck gleichzeitig mit kaustischem Alkali und einem katalytisch wirkenden Stoff (Anilin, Toluidin oder Xylidin) und trennt den regenerierten (schwefelfrei gewordenen) Kautschuk mechanisch von dem Rückstande. K.

Französisches Patent Nr. 466435. Julius Stockhausen. Verfahren zur Herstellung plastischer und elastischer Massen. Einem Gemisch von Gelatine und Glyzerin wird im Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt zugesetzt. K.

Französisches Patent Nr. 465557. Ernst Triesecke. Verfahren zum Verbessern von Hölzern. Platten aus gewöhnlichen Hölzern werden gefärbt und zwischen heißen Platten in Form von Wellen gepreßt, nachdem man mehrere mit Hilfe eines Klebemittels vereinigt hat, worauf man die erhaltenen Blöcke zerschneidet. K.

Französisches Patent Nr. 18428 (Zusatz zum Patent Nr. 446598). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung einer (vulkanisierten) kautschukähnelnden Masse. Man vulkanisiert das Polymerisationsprodukt des β-γ-Dimethylbutatiens (Kondakow, Journal für prakt. Chemie 64. S. 109/110) in Gegenwart von Piperidin, seiner Homologen oder Derivate oder anderer aliphatischer Amine. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 64564. Dr. Jacques Edwin Brandenberger in Phaon-les-Vosges. Verfahren zur Herstellung langer Filmbänder. Das in üblicher Weise aus einer wäßrigen Zelluloselösung (Zellulosenatriumxanthogenatlösung) hergestellte Band wird in einem ununterbrochenen Arbeitsgange durch die zur Koagulierung, zum Waschen usw. dienenden Bäder derart geführt, daß es auf beiden Seiten gleichzeitig behandelt wird und unmittelbar im Anschluß hieran zu Trockenwalzen gelangt, auf denen es durch lose aufliegende Walzen festgehalten wird. K.

Schweizerisches Patent Nr. 64241. Wenjacit-Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Hamburg. Verfahren zur Herstellung einer hartgummiähnlichen Masse. Rohkreosot wird mit einer Alkalimetallseife in Reaktion gebracht, die erhaltene Masse mittelst Formaldehyd kondensiert und das Kondensationswasser verdampft. K.

Belgisches Patent 260706. R.-E. Gérard und F.-R. Gérard. Verfahren zur Herstellung eines transparenten, weichen, biegsamen und unzerbrechlichen Stoffes. Der Stoff setzt sich zusammen aus Gelatine, Glyzerin und Glykose. S.

Belgisches Patent 259847. Société Thomas, Bazin, Casanova et Cie. in Bordeaux. Verfahren zur Herstellung künstlichen Kautschuks. Man bringt in ein beliebiges Oel Schwefelblumen und fügt zu der Mischung Chlorschwefel. S.

Belgisches Patent 259277. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. Verfahren zum Härten von Ueberzügen aus Zelluloseazetat auf Stoff und dergl. Man benutzt Lösungen von Zelluloseazetat oder Nitroazetat in einem Gemisch von Tetrachloräthan und Amylalkohol. S.

Belgisches Patent 258807. V. Thomas. Verfahren zur Vulkanisation von Kautschukgegenständen und dergleichen. Man setzt die Gegenstände violetten und ultravioletten Strahlen aus. S.

Belgisches Patent 259019. A. Puschel in Leitmeritz. Verfahren zum Waschen und Wiederauffrischen von Gegenständen aus Zelluloid, Azetylzellulosemassen und analogen Stoffen. Man taucht die Gegenstände in Schwefelsäure, wäscht mit Wasser, taucht in Alkohol und überzieht mit kampferhaltigem Kollodium. S.

Belgisches Patent 259243. A. Heinemann in London. Verbesserungen in der Herstellung künstlichen Kautschuks. Man setzt zu dem Isopren eine Menge Aethylazetat, die hinreicht, die dem Kautschuk anzulagernden Stoffe aufzulösen, die nicht wirklicher Kautschuk sind und den letzteren zu fällen. S.

Amerikanisches Patent Nr. 1090679. Benno Borzykowski in Berlin. Apparat zur Herstellung von Films. Der Apparat besteht aus einem endlosen Band zur Aufnahme des gelösten Stoffes, einer Mehrzahl von Rollen, die unterhalb des oberen Teiles des Bandes angeordnet sind, einem endlosen Zubringerbande, Vorrichtungen zum Aufnehmen und zum Erhitzen des Films zwecks Verdampfung des Lösungsmittels, einem das Ganze einschließenden Gehäuse und Vorrichtungen zum Entfernen der Dämpfe des Lösungsmittels. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1087422. Jonas W. Aylsworth in East Orange (Essex): Plastische Masse. Man mischt ein unschmelzbares Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt und ein festes Lösungsmittel (Tetrachlornaphthalin oder ein höheres Chlorderivat des Naphthalins). K.

Technische Notizen.

Fabrikation wasserdichter Stoffe in den Ver. Staaten von Amerika. (Vortrag von Dr. F. J. X. Harold in Philadelphia). Im allgemeinen kann man die Zahl der Imprägnierungsprozesse auf fünf reduzieren. Die erste Methode — und diese hat die meisten Nachahmungen gefunden — besteht in der Imprägnierung der Fasern mit einem unauflöslichen, wasserbeständigen Metallsalz. Dieses Verfahren umschließt alle Formeln, welche die Ueberziehung der Stoffe mit verschiedenen löslichen Metallsalzen vorschreiben, die sich hierauf durch ein zweites Bad oder unter Einwirkung der Luft in unlösliche Salze verwandeln. Als Beispiel für diese Prozesse diene das Befeuchten der Stoffe in einer Alaunlösung, mit nachfolgendem Seifenbad, oder ein Bad in Aluminiumazetat und nachfolgendem Trocknen in freier Luft. — Ein anderes Verfahren besteht in dem Durchtränken der Ware mit einer Lösung von Albuminoidstoff und deren nachheriger Behandlung mit einem metallischen Salz oder einer metallischen Base. Ein Beispiel dieses Verfahrens ist die Verwendung einer Kaseinlösung und nachheriger Behandlung mit Kalkwasser. — Ein vollständig verschiedenes drittes Verfahren ist die Verwendung von Oel, Fetten, Wachs, Harz usw. behufs Herstellung von wasserbeständigen Stoffen. In diesem Falle ist das wasserbeständige Material vollständig fertig; ohne chemische Einwirkung oder nachfolgende Behandlung zu verlangen, dringt das Material in die Fasern ein und ist sofort wirksam. — Eine ganz andere Art des Verfahrens ist jenes, welches nicht mehr die vollständige Aufsaugung in den Fasern erfordert, sondern eine wirkliche Ueberziehung mit einer wasserbeständigen Substanz, wie Gummi oder Firnis darstellt, wie sie in der Erzeugung von Wachstaffet und gewissen Regenmänteln zu finden ist. — Schließlich finden wir noch ein Verfahren für Baumwollgewebe, welches in keines der vorherigen Prozesse eingereiht werden kann. Es besteht in der Ueberziehung des Stoffes mit einer Zelluloselösung in einer Kupferlösung und neuerliche Niederschlagung der Zellulose auf den Stoff, nachdem man der äußersten Oberfläche des Stoffes selbst Zeit zur Auflösung gelassen hat. Dieses Verfahren ergibt eine pergamentgleiche, wasserundurchlässige Bedeckung.

Außer den angedeuteten Verschiedenheiten des verwendeten Materials muß man noch zwischen den durch diese Verfahren erzielten Graden von Wasserundurchlässigkeit unterscheiden. Der Grad der Wasserdichtheit wechselt mit den Zwecken, zu welchen die Stoffe bestimmt sind. Bei manchen Stoffen genügt es, wenn sie bloß das Wasser abhalten, um ihrem Zwecke zu entsprechen. Dies ist im allgemeinen bei allen Kleiderwollstoffen der Fall. Eine vollkommenere Wasserdichtheit wird hier nicht verlangt, denn sie würde sogar die Luftzirkulation durch den Stoff behindern. Das auf eine nicht aufsaugende Oberfläche auffallende Wasser bleibt nicht glatt und versucht nicht in den Stoff einzudringen, sondern nimmt eine Kugelform an, und geht infolge der „Oberflächenspannung" nicht durch den Stoff. Bei der ersterwähnten Methode, welche von der Entwicklung des wasserbeständigen Niederschlages auf dem Stoff abhängt, spielen die Aluminiumsalze eine wichtige Rolle. Die Imprägnierung der Fasern mit Aluminiumazetat bei nachfolgender Trocknung ist für eng gewebte Stoffe ein wirksames Wasserdichtungsmittel. Seine Wirksamkeit hängt von der Verflüchtigung möglichst vieler Essigsäure und dem hiedurch verbleibenden Rückstand eines hochbasischen Aluminiumazetates ab, das wie die meisten basischen Salze unlöslich ist. Man erhält indessen noch größere Wasserdichtheit, wenn der Stoff in ein Seifenbad getaucht wird, nachdem es wieder getrocknet wurde, da die sich hiebei bildende Aluminseife ein sehr gut wasserabhaltendes Material ist.

Der zweite Prozeß bedingt die Verwendung von Albuminoiden und gewöhnlich die nachherige Anwendung eines Materials, das den Niederschlag als unlösliche Substanz auf den Stoff veranlaßt. Leim, Kasein oder Gelatine sind die gewöhnlich bei der ersten Behandlung des Stoffes verwendeten Präzipitaten Tannin, Chromsäuresalze, Kalk, Aluminsalze und Formaldehyde, letzteres sowohl in flüssiger wie gasförmiger Form, genannt werden mögen.

Die dritte allgemeine Methode, welche Fette, Oele, Wachs und Harz in Anwendung bringt, ist diejenige, welche am meisten für wollene und äußere Bekleidungsstoffe in Frage kommt. Die Zo-

führung von z. B. in Benzin aufgelösten gewöhnlichen Fetten und Wachsen hat den Vorteil, daß die Stoffe die Ausdünstungen des Körpers durchlassen, während sie trotzdem gegen Regen schützen. Es gibt verschiedene Verfahren, um Oel, Fett, Wachs oder Harz in die Stoffe einzuführen und ist deren Auflösung in mannigfaltigen, organischen Lösungsmitteln am meisten gebräuchlich. Unter den bei der ersten Behandlungsmethode dieser Gruppe verwendeten Materialien müssen wir Mineralöl mit hohem Siedepunkt, Ceresin, Paraffin, japanisches Wachs, Carnaubawachs, Lanolin, Stearin- und Palmitinsäure, Talg, Kokosnußöl, und die verschiedenen Harze, Holzteer, Kohlenteer, venezianisches Terpentin, Vaselin, Bienenwachs und schließlich alle verschiedenen Gummiarten wie Sandarak, Bammaraharz usw. in Berücksichtigung ziehen. Die Imprägnierung der Stoffe mit Trockenölen vereinigt die „Wasser abhaltenden" Vorzüge der mit Fetten und Oelen behandelten Stoffe mit der Wasserundurchlässigkeit, die der Herstellung einer elastischen, zusammenhängenden, ungebrochenen Schichte eines unlöslichen Materials zu verdanken ist.

In der vierten Gruppe haben wir ein direktes Verfahren, die Oberfläche der Stoffe mit einem unlöslichen Material zu überziehen, unter welchem das Gewebe vollständig verschwindet, weshalb das vorherige Durchtränken der Fasern mit Oel vollständig unterbleibt.

Die letzte Form der Imprägnierung besteht in der Auftragung einer Zelluloselösung auf den Stoff und der nachfolgenden Entfernung des Lösemittels oder dem Gerinnen der Flüssigkeit, so daß, wenn das Baumwollgewebe schließlich wasserdicht ist, in der Baumwolle keine Fremdstoffe enthalten sind. Die Ware besteht durchwegs aus Zellulose und trotzdem ist der Stoff wasserdicht. Die Zellulose kann dem Stoff in Kupferammoniak oder in Zinkchlorid gelöst zugeführt werden. Ersterer Prozeß läßt die Maschen des Gewebes vollständig von Zellulose umschlossen und können die verbleibenden Kupferflecke leicht durch Behandlung mit Säure entfernt werden.

Die Erzeugung von Kunsthornmassen aus Kasein. Seit dem Auftauchen des Galalith, einem Kunstprodukte aus Milch, wurden wiederholt im Handel ähnliche Kunstprodukte angeboten, die ebenfalls den Käsestoff als Hauptbestandteil aufweisen, die aber nicht all die guten Eigenschaften in sich vereinigten, die man von einer guten Hornersatzmasse erwartet. Und doch lassen sich vorzügliche Kunstmassen aus Kasein herstellen ohne umfassende Kenntnisse auf dem Gebiete der Massefabrikation.

In erster Reihe ist es wichtig, daß man immer dasselbe Kaseinmaterial erhält, damit man sich auf dieses Material speziell einarbeiten kann. Man kann trockenes oder auch frisch gefälltes Kasein verwenden. Als Lösungsmittel verwendet man zweckmäßig Borax und zwar soll die Zusammenstellung eine derartige sein, daß die Lösung sich allmählich vollzieht, wobei man auch ein mehr glasiges Massematerial, ja fast durchsichtige Masse erhält. Gewöhnlich benützt man hiebei zwei Behälter und zwar bringt man in den einen das Boraxwasser (10prozentige Lösung), während man in den anderen das mit Farbematerialien gut gemischte trockene Kasein bringt. Das Boraxwasser wärmt man vor dem Gebrauche etwas an und gießt es hierauf in das andere Gefäß wobei man durch ständiges Umrühren eine teigartige Masse erhält, welche je nach dem Quantum der Wasserflüssigkeit Syrup- bis Teigkonsistenz aufweist. Diese Masse muß nun, falls ein tadelloses Material erzielt werden soll unter hohen Druck gestellt werden, um etwa gebildete Poren usw. zu beseitigen. Gewöhnlich benützt man hiezu eine starke Walzenpresse oder aber man arbeitet mit hydraulischen Flachpressen, die aber nur beim Großbetriebe empfehlenswert erscheinen. Nach dem Preßvorgange hat man bereits das fertige Masseprodukt, welches getrocknet dann beliebig weiter verarbeitet werden könnte, wenn nicht das Kasein die Eigenschaft besäße Feuchtigkeit begierig aufzusaugen und zu quellen. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, muß man die gepreßten Platten, Stäbe usw. in ein Beizbad bringen, welches aus 40°/₀ Formaldehyd besteht und das die Masse wasserunlöslich macht. Die Erfahrung hat nun aber gezeigt, daß die Unlöslichkeit noch besonders zunimmt, wenn man anstatt der beigemengten gewöhnlichen Anilinfarbstoffe Metallsalze als Farbstoffe verwendet. So erzielt man herrliche Goldtöne mit doppeltchromsaurem Kali, Blautöne mit Kupferoxyd, Grüntöne mit Nickeloxyd, usw. Wird die mit diesen Metallsalzen versetzte Masse nachträglich mit Formaldehyd oder gerbstoffsauren Salzen behandelt, so erhält man ein äußerst widerstandsfähiges hornähnliches Produkt, welches zur Herstellung von Knöpfen, Perlen, Zigarrenspitzen und mannigfachen Gebrauchsgegenständen benützt werden kann. Will man das Material verbilligen, so hilft man sich durch Füllstoffe, welche man direkt mit der trockenen Kaseinmasse vermischt. Als Füllstoffe eignen sich vor allem Papiermehl, Schiefermehl, Holzasche, Magnesia, infusorienerde usw. Auch die verschiedenen Färbemittel wie z. B. verschiedene Erdfarben werden als Füllmittel benützt.

Bringt man Kaseinlösungen mit Harzmassen oder Leimmassen in Verbindung, dann erzielt man die gußfähigen Kunstmassen, von denen wiederum namentlich das bekannte Kunstelfenbein mit Zinkweißzusatz eine wichtige Rolle spielt. Zuweilen trachten auch hier die Masseerzeuger, sich die Sache zu verbilligen, indem sie an Stelle des Zinkweißes Bleiweiß verwenden, welches aber die üble Eigenschaft hat, daß es bald gelb und unscheinbar wird. Sollen die Massen einen gewissen Grad von Elastizität beibehalten, dann hilft man sich durch einen geringen Zusatz von Glyzerinöl.

Kaseinklebemittel. Man mischt Kasein mit dem fünften Teil von zu Pulver zerfallenen Kalkhydrat und verarbeitet das Gemisch mit Wasser durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbad zu einem fadenziehenden Leim; ein Zusatz von Gerbsäure, und zwar auf 100 Teile Kasein etwa 10 Teile, erhöht die Feuchtigkeitsbeständigkeit. Ein gut klebender Kaseinleim wird auch dadurch erhalten, daß man das Kasein mit dem achten bis zehnten Teil Borax in der vier- bis fünffachen Menge Wasser auflöst; die Klebefähigkeit und Elastizität dieses Leims werden noch erhöht, wenn man 10 bis 20 pCt. einer ammoniakalischen Harzseife zusetzt. Einen ziemlich feuchtigkeitsbeständigen Kaseinleim erhält man durch Auflösen des Kaseins in der vierfachen Menge Kaliwasserglas 30 bis 32° Bé. Ein kombinierter Leim wird durch Auflösen von 20 Teilen Kasein in einer Mischung von 68 Teilen Wasser und 6 Teilen Salmiakgeist 0,910 erhalten; das Ganze versetzt man dann noch mit 6 Teilen Natronwasserglas; zur Erhöhung des Trockenvermögens sind hierbei 15 bis 18 Teile Wasser durch Spiritus zu ersetzen; ein Zusatz von 1 bis 2 pCt. Glyzerin macht den Kaseinleim wesentlich elastischer. Weiterhin kann man in der Weise vorgehen, daß man die zu verklebenden Linoleum- und Holzflächen mit einer ammoniakalischen Kaseinlösung bestreicht und jeden Teil für sich getrennt trocknen läßt. Vor dem Zusammenkleben werden dann die geleimten Flächen mit Kalkmilch überstrichen (wodurch die Oberfläche des Kaseinleims aufgelöst und klebfähig gemacht wird), und dann fest zusammengepreßt. In allen Fällen empfiehlt es sich, den Klebstoff zur Vermeidung des Zersetzens und Faulens bei Einwirkung von Feuchtigkeit mit einem geeigneten Konservierungsmittel (Karbolsäure, Salizylsäure, Kampfer, Betanaphthol o. dgl.) zu versetzen.

(Techn. Rundschau).

Textilstoffe aus Stroh. In den letzten Jahren hat man den heimischen Rohstoffen wieder größere Beachtung zugewendet, hat unter anderem versucht, die uralte Nesselweberei in moderner Form wieder auferstehen zu lassen, hat Baumbast in spinnbare Form überzuführen versucht und ist neben dem jetzt schon bekannteren Textiloseverfahren (Baumwollabfälle auf Zellulose fixiert) schließlich auf unser gutes altes Stroh verfallen. Es wäre schwer, ein Material zu finden, das auf den ersten Blick weniger geeignet erscheint für die ihm zugedachte Verwendung, als es das Stroh ist. Hart und brüchig, schwer spaltbar und namentlich als „Maschinenstroh" nicht in der Lage, eine längere Faser herzugeben, ist es auch die längste Zeit als völlig unbrauchbar für den Spinnprozeß betrachtet worden. Es scheint aber, als ob das außerordentlich schwierige Problem, aus dem Stroh eine spinnbare Faser zu gewinnen, tatsächlich und ziemlich restlos gelöst worden sei. Ein bereits patentiertes und im längeren Versuchsbetriebe im großen erprobtes Verfahren geht dem Problem in ähnlicher Weise zu Leibe, wie bei Rohjute und Lein. Das Stroh — es kann, wie nochmals betont sei, auch Maschinenstroh verwendet werden — wird gebatscht, gebrochen, kardiert und gestreckt, wobei der Abfall nicht größer sein soll, als bei Jute; aus 300 kg Stroh werden zirka 200 kg Strohfaser gewonnen. Diese erweist sich, so vorbereitet, nach einem ziemlich mäßigen, meist zwischen 5 und 20 v. H. schwankenden Jutezusatz ohne weiteres als verspinnbar, und Garne, Taue und Gewebe aus der Mischung erscheinen äußerlich den aus reiner Jute hergestellten völlig gleich. Auch ihre Reißfestigkeit und Haltbarkeit sollen sich bei Prüfungen als praktischen Ansprüchen durchaus genügend erwiesen haben. Bestätigt die Fabrikation in größerem Maßstabe die Ergebnisse des bisherigen Versuchsbetriebes, so erscheint es durchaus möglich, daß hier ein heimisches, bisher als Abfall angesehenes Produkt ein fremdes Erzeugnis, für das wir bisher alljährlich viele Millionen ans Ausland zahlen mußten, zu einem bedeutenden Teile ersetzen könnte. Nach Rentabilitätsberechnungen, die natürlich von interessierter Seite stammen, ist das Mischgarn aus Stroh und Jute bei Jutepreisen von 12 und 13 Pfg. St. noch durchaus konkurrenzfähig.

Zur Analyse von Zelluloseverbindungen. Nach einer Mitteilung in der Chem. Ztg. (1914, S. 515) löst V. Hottenroth zur Bestimmung des Schwefelsäregehalts in Zellulose-Azetat letzteres in konzentrierter Salzsäure und verdünnt dann mit Wasser. Man läßt Zelluloseazetat unter zeitweiligem Umschütteln mit konzentriertem HCl bei gewöhnlicher Temperatur oder auch in der Wärme stehen; in der alsbald eintretenden Lösung, die bei erhöhter Temperatur nach mehreren Stunden, bei Zimmertemperatur nach 1—2 Tagen mit Wasser beliebig verdünnt werden kann, ohne daß noch Ausscheidung von Hydrozellulose erfolgt, wird die Schwefelsäure in üblicher Weise mit Chlorbarium bestimmt.

Kongresse und Ausstellungen.

Der VII. Kongreß des Internationalen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik. Der VII. Kongreß des Internationalen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik findet unter dem Protektorate S. M. des Kaisers von Rußland in der Zeit vom 12. bis 17. August 1915 in St. Petersburg statt. Vier Sitzungstage sind ausschließlich den Verhandlungen über die zurzeit wichtigsten Fragen aus dem Gebiet der Materialprüfung vorbehalten. Nach dem Kongreß finden größere Exkursionen in das Innere Rußlands statt.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Bereud (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pilnikau i. B.), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Spandau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Frankfurt a. M.), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1. Juli 1914	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.-, Ausl. M. 22.-, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ▫ Zusend. f. d. Redakt. an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bez. sow. für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW 2, Paul Heyse-Str. 26.	4. Jahrgang Nr. 13

Nahtlose und transparente oder Krystall-Gummiwaren.

Von Gerhard Hübener.

Die Fabrikation nahtloser Gummiwaren hat in den letzten Jahren durch die Herstellung transparenter Artikel aus Plantagenkautschuk-Lösungen einen großen Aufschwung erfahren und hat sich zu einem bedeutenden Fabrikationszweig der Gummiindustrie entwickelt. Unter der Bezeichnung „nahtlos" versteht man allgemein nur „getauchte" Gummiwaren, trotzdem streng genommen auch gespritzte Schläuche, Fäden und einige Formartikel nahtlose Ware darstellen. Bei der Fabrikation nahtloser Artikel fallen die verschiedenen teuren Stanzen und Stanzeisen weg, wodurch sie gegenüber denjenigen mit Naht bedeutend billiger sind, auch hat der Konsument bei ihrer Verwendung die Sicherheit, daß ein Oeffnen der Nähte während der Arbeit und das Eindringen schädlicher Flüssigkeiten, wie es bei solchen mit schlecht geklebten Nähten eintreten kann, ausgeschlossen ist. Zur Gruppe der getauchten Gummiwaren gehören Sauger, Fingerlinge für Aerzte und Krankenhäuser, extra dünn für Operationen und Untersuchungen etc. und für Verbandzwecke. Die Aerzte sollen durch sie vor Infektion geschützt werden und bei Verbänden haben sie den Zweck, Schnittwunden und andere kleine Verletzungen der Finger nach außen staubfrei abzuschließen. Den größten Konsum in Fingerlingen haben wohl die photographischen Anstalten und Klischeefabriken; hier sollen die Finger der Beschäftigten gegen die sehr giftigen oder ätzenden Chemikalien geschützt werden. Mit Vorliebe wird dazu ganz dünnwandige Ware gekauft, um die Beweglichkeit der Finger möglichst wenig zu behindern. Schokolade- und Konfektfabriken sind ganz bedeutende Abnehmer von sogenannten Fingerhütchen und zwar kommen diese bei denjenigen Arbeiterinnen in Frage, die mit dem Einpacken dieser delikaten Ware beschäftigt sind. Es wird hierdurch die direkte Berührung der Ware mit den Fingern vermieden, ein Verfahren, dem vom hygienischen Standpunkte nur beigestimmt werden kann. Fingerschoner werden in neuerer Zeit sehr verlangt und finden besonders bei der modernen Handpflege viel Verwendung. Ueberall, wo es gilt, die Fingernägel zu schonen, wie z. B. bei dem Maschinenschreiben, werden sie verwendet; die Durchschnittsstärke beträgt bei ihnen 0,5 mm. Handschuhe, als Operations-, Hebammen- und Haushaltungshandschuhe, Flaschenkappen, Präservative, Kinderluftballons, Schreiblasen und andere ähnliche Hohlkörper.

Die Fabrikation von nahtlosen Gummiwaren im allgemeinen beruht im Prinzip darauf, daß Formen aus Holz, welche zumeist mit Zelluloidlack überzogen sind, Glas oder Porzellan mit den Gegenständen entsprechenden Gestalten durch ein- oder mehrmaliges Tauchen in eine Gummilösung mit einer sich immer mehr und mehr verstärkenden Gummischicht überzogen und die von den Formen abgezogenen Gummiwaren kalt vulkanisiert werden. Es ist also zunächst erforderlich, sich verschiedene Gummilösungen, welche in großen Quantitäten gebraucht werden, herzustellen. Früher, als die Herstellung von nahtlosen Gummiwaren noch in kleinerem Umfange betrieben wurde, bediente man sich zu diesem Zwecke faßartiger Trommeln. Die Dauer der Auflösung war bei ihnen jedoch eine außerordentlich lange und bei dem immer mehr aufblühenden Zweige der Kautschukindustrie erwiesen sie sich schließlich als zu wenig leistungsfähig. Man konstruierte besondere Rührwerke, welche in verhältnismäßig kurzer Zeit große Mengen Gummi zu lösen imstande waren. Durch geeignete Konstruktion der Rührarme wird die ganze Masse fortwährend in Bewegung gehalten, so daß ein Festsetzen von Gummi ausgeschlossen ist und man in kürzester Zeit eine haltbare kornfreie Lösung erhält. Diese Rührwerke werden in verschiedenen Größen von 100 bis zu 1500 Liter Inhalt angefertigt. Zur Lösung gelangt nun, je nachdem welcher Art und Qualität ein Artikel hergestellt werden soll, entweder 1 Teil Kautschuk bester Qualität, wie Para, Mozambique, ohne Schwefelzusatz und zwar in 9 bis 10 Teilen Benzin, oder eine Mischung, welche auf dem bekannten Mischwalzwerk hergestellt wurde. Diese Mischungen bestehen für helle Artikel aus Kautschuk und weißem Faktis, für dunkle Artikel aus Kautschuk und braunem Faktis und zwar bis zu 50%. Farbige Artikel erhalten noch als Zusatz den nötigen Farbstoff beigemischt, z. B. für rote Artikel Zinnober, oder man setzt später der Vulkanisierlösung kleine Mengen von Anilin- oder Pflanzenfarbstoffen zu. Besondere Aufmerksamkeit und Sorgfalt bedarf die Herstellung der Lösung für Kristall-

gummiwaren. Für die durchsichtigen, glasklaren Artikel kann nur heller Ceylon Crêpe (Plantagenkautschuk) Verwendung finden, der auf mäßig erwärmtem Walzwerk gut durchgewalzt wird. Ist der Kautschuk nicht genügend durchgewalzt, so bildet die Lösung leicht Fäden, wodurch das Arbeiten erschwert wird und viel Ausschußware entsteht. Irgendwelche Zusätze dürfen hier keine Verwendung finden. Nach dem Walzen setzt man den Gummi mit Benzin oder Benzol zum Lösen an und nimmt ihn erst dann aus dem Rührwerk heraus, wenn er sich vollständig gelöst hat. Die Lösung läßt man dann noch durch ein übergespanntes Nesseltuch in saubere Bottiche laufen, um dadurch etwaige noch vorhandene Klümpchen zurückzuhalten, füllt dann die Lösungswagen und überläßt sie hierin der Ruhe bis sie blasenfrei geworden ist. Am besten füllt man die Wagen im Laufe des Nachmittags, um am anderen Morgen mit dem Tauchen beginnen zu können.

Das Tauchen geschieht in gleichmäßig temperierten, nicht zu warmen Räumen und zwar befinden sich die Formen in einer größeren Anzahl auf einer gemeinsamen Holzplatte oder Leiste. Diese Platten mit den Formen wurden anfangs, jetzt wohl nur noch in ganz kleinen Betrieben, langsam in die Kautschuklösung eingetaucht und darin etwa 2 bis 3 Sekunden belassen, dann herausgehoben und über dem Lösungskasten zum Abtropfen aufgehängt. Zum Trocknen wurde dann die Platte in umgekehrter Lage auf einer Drehscheibe befestigt und in Rotation versetzt, wodurch sich die Gummilösung gleichmäßig über die ganze Form verteilt und austrocknet. In neuerer Zeit hat man die etwas primitive Handtauchung, welche bei dem dauernd steigenden Absatz dieser Waren nicht mehr genügte, durch automatische Tauchapparate ersetzt. Auch in sanitärer Hinsicht war die alte Methode unzulässig geworden und in hohem Grade feuer- und explosionsgefährlich.

Die Firma Heinr. Schirm, Leipzig-Plagwitz, hat einen Tauchapparat konstruiert, welcher im wesentlichen aus zwei Teilen besteht, dem oberen Tauch- und Trockenraum, in dem die Ware fertiggestellt wird und dem unteren Raume zur Unterbringung eines allseitig geschlossenen Lösungskastens oder fahrbaren Lösungswagens mit hydraulischer Aushebung. Der ganze Apparat ist ein in Eisenkonstruktion ausgeführtes allseitig geschlossenes Gehäuse. Im Innern dieses Gehäuses sind je nach der Beschaffenheit der zu fertigenden Artikel zwei, drei oder vier Formenrahmen auf einer drehbaren Welle angeordnet. Diese Formenrahmen sind auswechselbar und dienen zur Aufnahme mehrerer Formenleisten, auf welche eine Anzahl Formen aufgeleimt ist. Die Leisten werden in die Rahmen nebeneinandergereiht und können durch gemeinschaftlichen Verschluß leicht und schnell befestigt und ausgewechselt werden. Während des Eintauchens der Formen in die Lösung ist der Formenrahmen in genau horizontaler Lage festgestellt. Der Tauchprozeß selbst ist sehr einfach. Während des Tauchens wird die untere Verschlußtür einfach durch Kurbelbewegung geöffnet, und durch einen anderen Steuerhebel die hydraulische Aushebung in Bewegung gesetzt, d. h. der Lösungskasten resp. Wagen, in welchem die Aushebung plaziert ist, wird vermittels hydraulischen Druckes in die Höhe gehoben und so werden die Formen bis zur gewünschten Höhe eingetaucht. Das Heben und Senken der Lösung muß sehr ruhig und vorsichtig geschehen und erfolgt bei dem Tauchapparat mechanisch, daher ohne die geringste Erschütterung. Die Geschwindigkeit dieses Aushebemechanismus läßt sich nach Belieben regulieren, so daß langsam und schnell gehoben und gesenkt werden kann. Bei diesem Verfahren ist auch die Verwendung sehr konzentrierter Lösung möglich. Nach erfolgtem Tauchen wird der Apparat sowohl, als auch der Lösungskasten oder Wagen wieder geschlossen, die drehbare Welle zwecks Trocknung eingerückt und so die Formrahmen mit der getauchten Ware in ständiger Bewegung gehalten, wodurch eine schnellere Trocknung und vor allem ein gleichmäßig starkes Fabrikat erzielt wird. Die Apparate werden an eine Ventilationsanlage angeschlossen, wobei die Luftzuführung durch eine Drosselklappe reguliert werden kann. Sämtliche Steuerhebel, Kurbeln etc. zum Bedienen sind an der Vorderseite der Apparate angebracht und leicht und bequem zu handhaben. Wenn dieser Tauch und Trockenprozeß oft genug vorgenommen ist, werden die Formrahmen aus dem Apparat herausgenommen und aus diesem Rahmen wieder die Leisten mit der auf den Formen befindlichen fertig getauchten und getrockneten Ware.

Präservative und Fingerlinge sind in der Regel nach einmaligem Tauchen fertig, andere Artikel mit größerer Wandstärke müssen mehrmals, eventuell bis zu zehnmal getaucht werden. Diese stärkeren Gegenstände sind etwa nach jedem dritten Tauchen zwecks Geruchlosmachung in einem auf 50° C. erwärmten Heizraum gründlich auszutrocknen. Bei dem Tauchen von Kristallgummiwaren ist darauf Obacht zu geben, daß die Formen recht langsam in die Lösung eintauchen, da sich sonst sehr leicht an den Spitzen z. B. bei Saugern ein Blasenkranz bildet und solche Ware von Kunden nicht genommen wird. Mit dicker Lösung ist bei Transparent-Gummiwaren nichts zu erreichen, da die Ware zu leicht verläuft und verlaufene Stellen sind bei diesen sofort erkennbar. Sobald die getauchten Formen die Lösung verlassen haben, muß der Rahmen hochgestellt werden. Transparent-Gummiwaren erfordern ein öfteres Tauchen als solche aus Mischgummi.

Zur Vulkanisation wurde früher jede einzelne Form aus den Leisten herausgenommen und in eine Lösung von 2 bis 5 Teilen Schwefelchlorür in 100 Teilen Schwefelkohlenstoff während einiger Sekunden getaucht. Diese Arbeit war ziemlich zeitraubend und entstand bei ihr auch viel Verlust durch Anstoßen etc.; außerdem wurden auch die Formen dadurch sehr schnell abgenutzt. Nach den Schirmschen Konstruktionen hat man aber jetzt nicht mehr nötig, die Formen von den Brettern zu nehmen, sondern kann die Formen auf den Rahmen belassen und auf einmal eine ganze Leiste vulkanisieren. Die Schirmschen Apparate ergeben ganz vorzügliche Produkte in Bezug auf Gleichmäßigkeit der Formen, der Stärke der Wandungen und der Länge sowie in Bezug auf Aussehen. Die Leistungsfähigkeit der Apparate ist eine außerordentlich große, während der Kraftverbrauch äußerst gering ist und nur ca. $^{1}/_{2}$ PS pro einzelnen Apparat beträgt. Die Aufstellung der Apparate bietet keinerlei Schwierigkeiten und kann in jedem Raume, sowohl im Erdgeschoß wie in höheren Stockwerken leicht ausgeführt werden. Als Vorzüge der Schirmschen Apparate wären demnach anzugeben: Große Leistungsfähigkeit, verbunden mit bedeutender Ersparnis an Arbeitslöhnen, da ein Mann in der Lage ist, bei automatischem Betrieb bis zu zehn derartiger Apparate zu bedienen und imstande ist, mit einem solchen Apparat 3360 Stück Präservatives pro Tag herzustellen. Zum Speisen der hydraulischen Aushebezylinder an diesen großen Tauchapparaten dient ein Akkumulator mit Preßpumpe. Derselbe besteht aus einem Druckzylinder und Preßkolben. Letzterer ist durch Belastungsgewichte aus Gußeisen beschwert, so daß der notwendige Druck zum Ausheben der Lösungskästen erzielt wird. Zum Hereinpressen der Flüssigkeit in den Akkumulator dient eine Triplex-Preßpumpe, welche vom Akkumulator aus ein- und ausgerückt wird, so daß sich dieselbe beim Heruntergehen des Preßkolbens selbsttätig einschaltet, und in der Höchststellung

des Akkumulators selbsttätig ausgerückt wird. Die Einrichtung ist im übrigen mit allen Sicherheitsvorrichtungen zur Gewährleistung eines geregelten Betriebes versehen. Ferner wäre hervorzuheben die Herstellung einer tadellosen, gleichmäßigen Ware ohne Blasen, der geringe Verlust an Lösungsmitteln, die Möglichkeit der Verwendung sehr konzentrierter Lösungen, eine geringe Abnutzung der Formen, geringer Kraft- und Raumbedarf, große Betriebssicherheit, geruchfreier und daher einwandfreier Betrieb und gefahrloses Arbeiten, da die Benzindämpfe nicht in die Arbeitsräume gelangen können. Die Firma Heinr. Schirm baut diese Apparate dem Verwendungszweck entsprechend in verschiedenen Ausführungen und Größen für Hand und automatischen Betrieb; auf die einzelnen Systeme näher einzugehen, ist hier nicht der Platz dafür und kann nur auf den Katalog der Firma verwiesen werden.

Das Vulkanisieren selbst von nahtlosen Massenartikeln wird auf speziell für diesen Zweck hergestellten Vulkanisiertischen vorgenommen, die sich in der Praxis vorzüglich bewährt haben und unter möglichstem Schutze der Arbeiter vor der Einwirkung der giftigen Dämpfe eine bequeme Kaltvulkanisation gestatten. Ein solcher Tisch ist in der Hauptsache aus Holz hergestellt und enthält im unteren Teile die Behälter mit der Vulkanisierflüssigkeit. Durch zweckmäßig angeordnete Ventilationsrohre werden die entstehenden Dämpfe leicht beseitigt, so daß die Arbeiter in keiner Weise belästigt werden. Zur Beobachtung des Arbeitsvorganges sind Glasscheiben angeordnet.

Zum Eintauchen der Gummiwaren in die Vulkanisierflüssigkeit dienen Vulkanisiergestelle und Vulkanisierrechen, die man in verschiedenster Konstruktion ausführt. Diese Gestelle und Rahmen werden in Eisen oder verzinkt ausgeführt; die Stifte, auf welche die Gummiartikel aufgesteckt werden, erhalten geeignete Köpfchen, damit die Waren nicht beschädigt werden.

Transparentgummiwaren werden in der Weise vulkanisiert, daß sie zunächst, wenn sie bis zur gewünschten Stärke fertig getaucht sind, im Trockenschrank gut getrocknet und dann erst in den Vulkanisierschrank gebracht werden. Hier werden die Artikel durch Dämpfe warm vorvulkanisiert und zwar dadurch, daß man ein Gemisch von Chlorschwefel und Tetrachlorkohlenstoff in eine Blei- oder Tonpfanne gießt und auf einer Dampfheizung erwärmt. Durch die Hitze verdampft das Gemisch und die entstandenen Dämpfe vulkanisieren die Ware an ihrer Außenseite. Man nimmt dann nach einer gewissen Zeit die Ware wieder aus dem Schranke, um sie abkühlen zu lassen, und zieht sie darnach von den Formen ab. Das Abziehen der Transparentgummiwaren kann nicht mit Roggenmehl erfolgen, wie bei gewöhnlichen nahtlosen Artikeln, sondern man benutzt entweder Seifenwasser, Spirituswasser, oder mit Wasser verdünntes Glyzerin etc., wobei man vorsichtig sein muß, damit die im Inneren noch unvulkanisierten Artikel nicht zusammenkleben. Ist dieses dennoch einmal passiert, so kann man die zusammengeklebten Stellen durch Einträufeln von Benzin lösen. Nach dem Abziehen steckt man die Ware auf Vulkanisierrechen auf, wobei man nur solche Rechen mit sauberen Stiften verwenden darf, keinesfalls dürfen diese rostig sein, da die Roststellen in der transparenten Ware sichtbar sind. Auf diesen Rechen zieht man sie — aber erst, nachdem sie absolut trocken ist — durch die Vulkanisiermischung, auf welche Weise sie fertig vulkanisiert wird und ihre Elastizität erhält. Alsdann bringt man sie wieder in einen Trockenschrank und steckt sie später, sobald sie getrocknet ist, von den Rechen ab in Körbe. Die Körbe entleert man daraufhin in kleine Leinensäcke und bindet diese zu, um in diesen Säcken die Artikel mit heißem Wasser zu waschen. Nach dem Waschen werden sie in Trockentrommeln getrocknet, glyzerinisiert, sortiert und dann versandfertig verpackt.

Da die mit Faktis versehenen Mischungen den aus ihnen hergestellten Artikeln eine matte Oberfläche verleihen, so müssen diese noch mit einem Emailleüberzug versehen werden. Man verwendet zu diesem Zweck Lösungen von Ceylon Crêpe mit dem erforderlichen Farbstoff und taucht die betreffende Ware entweder vor oder nach der Vulkanisation in der üblichen vorher beschriebenen Weise. In letzterem Falle trocknet man die Gegenstände in einem mit Heißluft gewärmten, staubfreien Raume, dann wird in dünner Schwefelkohlenstoff-Schwefelchlorürlösung (1:600) vulkanisiert und das Trocknen wiederholt. Zum Schluß wird, was auch bei den übrigen Artikeln ohne Faktiszusatz angewendet werden kann, mit fein filtrierter Schellacklösung mittels feinen Pinsels lackiert. Zu beachten ist, daß die Lösung keine Haut ziehen darf und ganz dünn aufzutragen ist, andernfalls blättert sie ab und wirft Falten. Statt Schellacklösung nimmt man besser Kondensmilchlösung zum Nachlackieren.

Transparente Gummiwaren werden aber in allerneuester Zeit nicht mehr ausschließlich nahtlos hergestellt, sondern man fabriziert heute bereits gewickelte Schläuche aus transparentem, imitiertem Patentgummi. Für diese Zwecke eignen sich nur die besten hellen, an sich noch undurchsichtigen Ceylon Crêpes, welche die Eigenschaft haben resp. haben müssen, daß sie durch heißes Walzen nicht, wie die meisten anderen Rohkautschuksorten nachdunkeln, sondern im Gegenteil ein speckiges, durchscheinendes Aussehen annehmen. Da der Kautschuk gut warm sein muß, um eine glatte Platte ohne Blumen zu erhalten, ist es ratsam, zum Plattenziehen einen Vierwalzenkalander zu verwenden. Für diese gezogenen Platten müssen die für die geschnittenen Patentplatten charakteristischen Riefelungen entsprechend der Schnittführung bei der wirklich geschnittenen Platte auf einem Zweiwalzenkalander, dessen Walzen entsprechend geriefelt sind, in die gezogene Platte eingeprägt werden. Da meist nur die eine Seite derartiger Platten dem Auge im verarbeiteten Fabrikat sichtbar ist, wird nur diese mit der riefelartigen Prägung versehen, natürlich können auch beide geriefelt sein. Diese Walzen aus Stahl haben etwa 150 mm Ballendurchmesser und 800 mm Ballenlänge. Beim Arbeiten wird die geriefelte Walze geheizt und die glatte gekühlt, um eine scharfe Prägung der Dessins zu erhalten.

Die Herstellung der Dauerwäsche und ihrer Rohmaterialien.

Von Johann Arns in Düsseldorf. (Schluß.)

Ist das gewisse Dessin zur Anfertigung festgelegt, bekommt jeder Hobeler eine genaue Aufstellung über die Farbenfolge und Bogenstärke; bei jedem Bogen, der geschnitten aufgelegt wird, hat der Hobeler auf seinem Zettel den betreffenden Bogen zu markieren; dadurch erhält man eine doppelte Kontrolle. Vor dem Einsetzen in die Presse ist der Block vom Meister nach einem dritten Zettel genau zu prüfen; ein an falscher Stelle gelegter Bogen kann den ganzen Block verderben. Es ist sehr ratsam, bei mehrfarbigen Dessins zuerst die Grundfarbe, welche gewöhnlich aus sehr starken Blättern besteht, zu schneiden; man kommt dann in der Regel mit zwei Hobelmaschinen aus, auch gehen die stärkeren Bogen durch das Liegen etwas ein, so daß sie nachher

die Länge der andern dünnen Bogen der beiden andern Farben haben. Man braucht dann die kurzen Seiten nicht abzuschneiden und hat die größte Ausbeute und wenig Abfall.

Die regelmäßig blau-weiß gestreiften Dessins werden in einigen Fabriken in Rundblockpressen hergestellt, auf sich gegenüberliegenden Rundhobelmaschinen (Zwillingssystem) spiralförmig geschnitten. Der Druck wirkt hier sehr intensiv und preßt die einzelnen Schichten fest zusammen. Durch dieses Verfahren spart man viel an Arbeitslohn, jedoch ist diese Anlage sehr kostspielig. — Mehrfarbige gestreifte Dessins werden viel vom Auslande, namentlich von Schweden, verlangt; da diese komplizierten Dessins leicht brüchig sind, werden sie mit einer dünnen transparenten Schicht hinterklebt, wodurch sie haltbar werden.

Als Neuigkeit werden auch Manschetten in den Handel gebracht, welche von einer Seite als bunte Manschetten getragen werden können und von der andern Seite, also durch Umkehren, als weiße Wäsche gelten können. Es ist dieses nichts anders als die vorher beschriebene, mehrfach gestreifte Zelluloid-Wäsche und zwar ist die Dessinbreite gleich der Breite einer Manschette. Ist diese z. B. 12 cm breit, so muß das Dessin ebenfalls 12 cm breit sein und muß alsdann die eine Hälfte aus weißem Zelluloid und die andere Hälfte aus mehrfarbigem gestreiften Muster sein.

Es ist auch versucht worden, kariertes und punktiertes Zelluloid dieser Art herzustellen; jedoch ist man hierbei über die Versuche nicht herausgekommen, trotzdem ganz einwandfreie Resultate erzielt worden sind. Die hohen Arbeitslöhne, mehr Belastung der Maschinen, sowie reichliche Abfälle haben es bis jetzt noch nicht zugelassen, dieses Verfahren praktisch mit Nutzen auszuführen.

Herstellung der gestanzten Wäsche.

Die gestanzte Wäsche, eine Wäsche recht guter Qualität, hat sich besonders wegen ihrer Billigkeit in Deutschland schnell eingeführt. Auch im Auslande findet dieselbe große Abnehmer und eignet sich ganz besonders für den Massen-Konsum durch Export. Die Fabrikation erfordert keine großen Maschinen und Apparate, doch sehr geschickte Arbeiter und Arbeiterinnen; dadurch ist es erklärlich, daß sehr viele kleinere Fabriken ihre gute Existenz bei dieser Fabrikation finden.

Das Ausstanzen geschieht, wie bei der gepreßten Wäsche, auf Exzenterpressen, und zwar werden mehrere Bogen, je zu einer Stärke von 10 mm zusammengelegt und ausgestanzt. Die Stanzmesser geben den einzelnen Wäschestücken sofort die gewünschte richtige Größe; man braucht also, entgegen dem gepreßten Verfahren, für jede Größe nur ein Messer; der Preis eines Messers stellt sich auf 8—15 Mk pro Stück. Von dem Stanzen selbst gilt dasselbe, was bereits von der gepreßten Wäsche gesagt ist. Bei vielen Kinderkragen, sog. Matrosenkragen, stanzt man die Knopflochstücke separat aus Abfällen und befestigt sie erst später vermittelst Oesen oder durch Ankleben an die Kragen selbst. Man verbilligt dadurch den Artikel sehr, da sich erstens aus einem Bogen bedeutend mehr Kragen ergeben und zweitens sehr viel Abfall dazu verwertet werden kann. Die ausgestanzten Wäschestücke werden dann im Schraubstock zwischen zwei Façonhölzern gepreßt und die Kanten mit einer grobzähnigen Schabfeile geschlichtet und nachher mit Glaspapier abgeglättet. Alsdann gelangt die Ware in die Schleiferei, wo die Ränder an der Schmirgelscheibe völlig glatt mit sehr feinem Bimsstein geschliffen werden. Bei dieser Arbeit faßt der Schleifer immer 10—12 Stücke zugleich zwischen zwei Façonhölzern und hält die Wäschestücke unter stetem seitlichen Hin- und Herschieben senkrecht auf die routierende Scheibe. Dadurch erhält man tadellos glatte Ränder. Mit sehr vielem Wasser wird darauf die Oberfläche zwecks Reinigung vorsichtig abgeschliffen, damit die darauf gepreßte Leinen-Imitation nicht beschädigt wird. An langsam laufenden Leinenscheiben oder auch mit Leinentücher werden alsdann die Stücke abgetrocknet und kommen in den großen Arbeitssaal, wo die Knopflöcher mit Metallösen versehen und die Kragen selbst gebogen werden. Bei Stehkragen stanzt man nur die Knopflöcher aus. Eine Verstärkung derselben mit Metallösen ist nicht erforderlich, weil der Stärke des Materials wegen kein Ausreißen der Knopflöcher zu befürchten ist. Ein Zerreißen der Knopflöcher erfolgt in der Regel nur bei Wäsche, die aus ganz dünnem Material hergestellt ist. Die Verstärkung der Knopflöcher kann auch anstatt durch Metallösen durch Ueberkleben eines weiteren Stückes Zelluloids erfolgen. Zum Ausstanzen der Knopflöcher benutzt man in der Regel kleine Stempelpressen, die mit Hebelübertragung für Fußbetriebe eingerichtet sind. Auf einer größeren Stahlplatte, als Fundament, ist ein gußeiserner Aufsatz aufgeschraubt, welcher als Gleitbahn für den Stempel bestimmt ist; gleichzeitig trägt er den Stützpunkt für den Antriebshebel, welcher durch ein Gestänge mit dem Fußpedal verbunden ist. Auf der Fundamentplatte sind verstellbare Anschlageisen aufgeschraubt und außerdem trägt sie die Matrize, in welcher der Stempel sehr genau eingepaßt werden muß. Stempel wie Matrize sind aus prima Werkzeugstahl herzustellen und ist der Stempel oval und meistens 10 mm $\times$ 4 mm groß. Durch die Anschlageisen ist die genaue Lage der Knopflöcher bestimmt. Sollen diese mit Metall ausgekleidet werden, so müssen die Kragen dann die Oesenpresse passieren. Letztere ist ebenfalls für Fußbetrieb eingerichtet, mit der linken Hand schiebt der Arbeiter die Metallöse auf einen aufrechtstehenden Dorn, drückt mit der rechten Hand das Knopfloch des Kragens darüber und schlägt durch einen Druck auf das Fußpedal den jetzt als Matrize ausgebildeten Stempel auf die Oese, welche hierdurch umgebördelt und in den Kragen eingedrückt wird. Automatische Maschinen haben bis jetzt hier versagt, da die Zuführung von ovalen Oesen sich nicht bewerkstelligen läßt. Für das Einsetzen von runden Oesen, wie sie beim Ansetzen von Knopflochstücken an Kinderkragen vielfach angewandt werden, haben sich diese automatischen Maschinchen sehr gut eingeführt; sie leisten bei Fußbetrieb bis zu 20000 Oesen pro Tag. Außer durch Metallösen werden die Knopflöcher auch durch Unterkleben der Knopflochstücke mit einer weiteren Stoffzelluloidlage oder durch Einpressen von Drahtgeweben zwischen die Zelluloidlagen der Knopflochstücke (Verfahren der Firma Lenel-Bensinger & Co. Mannheim) und nachherigem Ausstanzen der Knopflöcher verstärkt.

Das Anbringen der Steppnaht erfolgt auf sog. Rändeiermaschinen; diese bestehen aus zwei übereinander laufenden Walzenrädchen verschiedener Größe, wovon das untere, zirka 50 mm Durchmesser, durch Fußbetrieb oder mit der Hand gedreht wird; das kleinere, obere Rädchen hat zirka 10 mm Durchmesser und wird durch starke Federn auf das große Rädchen gepreßt. Je nach der gewünschten Art der Steppnaht, ob gezahnt, gewölbt oder liniert, sind die Rädchen gezähnt, gewölbt oder mit einem glatten scharfen Rändchen versehen. Außerdem trägt das größere Rad immer an der einen Seite einen Bund, gegen welchen der Kragenrand anstößt, so daß die gewünschte Breite der Steppnaht immer gleichmäßig eingehalten wird. Das kleine Rädchen kann durch ein Fußpedal von dem größeren abgehoben werden, was immer zu Anfang und zu Ende einer Naht geschehen muß. Die langen Seiten der Kragen steppt man auf den maschinell betriebenen Ränderierapparaten, während die

kurzen Seiten von der Hand rånderiert werden. Hierbei hebt man durch das Fußpedal das kleinere Rädchen hoch, schiebt mit der rechten Hand den Kragen zwischen beide Walzen, so daß der Rand fest gegen den Bund stößt, senkt dann das kleinere Rädchen auf den Kragen und dreht mit der linken Hand das Vorgelege der Maschine. Der gravierte Rand des kleinen Rädchens drückt sich in den Kragen ein und läßt ihn dadurch ungenäht oder ungebördelt erscheinen.

Auf einer kleinen Handschlagpresse wird sodann die Größennummer, Benennung und die Schutzmarke eingeschlagen. Dieses Bezeichnungsverfahren kann auch mittelst Kautschukstempels durch Farbe aufgetragen werden.

Die soweit zugerichteten Stücke kommen dann in eine besondere Abteilung, wo sie auf angewärmten Apparaten rundgebogen werden, damit sie das eigentliche Aussehen eines Kragens oder einer Manschette erhalten. Das Biegen erfordert eine sehr geschickte Arbeit, die Apparate selbst bestehen aus Kupferrohren von 100 mm Durchmesser und mit Pappe überzogen. Letztere dient als Isolierschicht, damit sich keine allzugroße Hitze entwickeln kann. An jedem Kupferrohr von zirka 1 m Länge befindet sich ein konischer, glatter Holzklotz, welcher mit dem Kupferrohr fest verbunden ist. Auf diesem werden die vorgewärmten und vorgebogenen Kragen abgekühlt und dadurch den Wäschestücken die gestanzten, gewünschten Formen gegeben. Die bedienenden Arbeiter fassen die Kragen an beiden Enden an, legen sie um das warme Rohr, streichen sie mit dem Daumen an der Umbiegstelle fest an, bringen sie dann auf den kalten Holzklotz und lassen sie unter stetem Andrücken vollständig erkalten. Stehkragen, mit gerollten Ecken, erhalten letztere dadurch, daß sie nach dem eigentlichen Umbiegen noch um ein warmes Kupferrohr von 20 mm Durchmesser gerollt werden. Hierbei muß sehr vorsichtig verfahren werden, damit nicht durch zu großer Hitze die Kra enecken wellig werden. Das vorhin genannte dünne Kupferrohr darf höchstens bis auf 45° C. geheizt werden.

Umgelegte Ecken erhält man durch Umknicken derselben über ein glattes, feststehendes, angewärmtes Kupferblech. — Umlege- oder Doppelkragen werden zuerst umgelegt und dann erst gebogen. Zu diesem Zwecke wird der Kragen auf dem großen Kupferrohr angewärmt und dann über ein senkrecht stehendes Blech von zirka 3 mm Stärke, der Länge nach umgelegt. Zwischen den beiden umgelegten langen Seiten wird dann ein 3 mm starker Papierstreifen fest eingeschoben und der Kragen mit dem Pappstreifen und fortwährendem Streichen mit dem Daumen warm gebogen und nachher abgekühlt. Nachdem nun die Wäschestücke einer genauen Durchsicht unterzogen sind, werden sie mit feinem Bimsstein gereinigt und zu Dutzenden in Kartons verpackt. Kragen mit Metallösen müssen an den Knopflochstücken mit Papierstreifen umwickelt werden, da das Metall sonst die anderen Kragen beschmutzt.

Vorhemden (Plastrons, Serviteurs oder Fronts genannt) werden nach dem Stanzen, Schleifen etc. geprägt; d. h. sie werden mit irgend einem Dessin-Muster versehen (Blumenmuster, Streifen, Tupfen oder Falten). Hierzu benutzt man eine Kniehebelpresse, wie sie zum Vergolden in Buchbindereien verwandt werden. Als Form benutzt man eine, als Negativ ausgebildete, gravierte Messingplatte, welche mit dem sogenannten Wienerkitt, auf dem ausziehbaren Tisch der Presse angeklebt wird. Den oberen Teil der Form stellt man sich selbst her, indem man an den Deckel der Presse zuerst einige elastische Pappscheiben klebt und auf diese eine dünne Platte Zelluloid. Der Tisch wird darauf eingeschoben und die Presse unter ziemlich großer Hitze unter Druck gestellt und über Nacht so stehen gelassen; am andern Tage ist die Presse gebrauchsfähig. Die an dem Deckel geklebten Pappscheiben in Verbindung mit der Zelluloid-Platte bilden dann die Matrize. Das ausgestanzte Vorhemd wird genau ausgerichtet, auf die Preßform gelegt, der angewärmte Tisch eingeschoben und die Presse unter Druck gestellt. Letzterer wird jetzt durch Flügelschrauben, durch welche der Tisch herauf- und heruntergeschraubt werden kann, so eingestellt, daß der Hebel der Presse von einem kräftigen Arbeiter ohne große Mühe heruntergedrückt werden kann. Ein zu hoher Druck würde an den gravierten Rändern der Form das Zelluloid zerreißen, während dagegen ein zu niedriger Druck das zu pressende Muster verschwommen und undeutlich zu Tage treten lassen würde. Eine genaue Druckregulierung ist also vor dem eigentlichen Beginn des Pressens unbedingt erforderlich. Beim Pressen läßt man die Maschine schwach handwarm werden und einige Sekunden unter Druck stehen. Dann wird die Presse geöffnet und das Vorhemd herausgenommen, welches dann mit der Pressung versehen ist. Ein Arbeiter kann bei dieser Einrichtung zirka 40 Dtzd. Vorhemden prägen. Die so hergerichteten Vorhemden werden wie auch die Kragen, mit Knopflöcher und Oesen versehen, und erhalten darauf das sogenannte Bördchen oder Halsstück. Hierzu dienen kleine Pressen, deren Deckel an der einen Seite durch Scharniere an der Grundplatte befestigt sind, während sie an der andern Seite durch ein Schnappschloß geschlossen werden können. Die eigentliche Form besteht aus 20 mm dickem Hartholz in der Größe eines Vorhemdes; der untere, an der Grundplatte angeschraubte Teil, trägt den Halsausschnitt, sowie die Ausschlagfläche. Der obere angeschraubte Teil trägt den, in den Ausschnitt passenden Stempel. Ein Arbeiter kann zugleich drei solcher Pressen bedienen. Neben jeder Presse befindet sich eine Wärmeplatte, welche mit Dampf geheizt wird. Das Vorhemd wird auf diese Wärmeplatte gelegt und auf den umzubiegenden Rand des Ausschnittes ein warmes rundes Eisen gestellt, um den umzubördelnden Rand anzuwärmen; dann legt man das Vorhemd in die Presse, schließt dieselbe und läßt das Wäschestück unter Druck erkalten. Während der Abkühlung benutzt der Arbeiter dann die zweite Presse und so fortlaufend ohne nutzlose Unterbrechung. Auch bei diesem Verfahren ist sehr darauf zu achten, daß das Zelluloid nicht zu warm wird, weil es dadurch sehr leicht Falten wirft.

Manschetten werden einfach auf der Pappscheere ausgeschnitten, geschliffen, mit Knopflöcher versehen und alsdann mit feinem Bimsstein gereinigt. Dann werden sie zu Dutzenden in Kartons verpackt. Man fabriziert auch gebördelte Manschetten, die an den vier Seiten fest umgelegt werden. Die Ränder solcher Manschetten werden dadurch gerundet und verhindern ein Ausfransen derselben.

Damenmanschetten, wie sie in England viel unter dem Namen „Maitress-Cuffs" in den Handel gebracht werden, haben eine eigenartige Fasson. Sie sind an beiden Eckseiten sehr schmal und je mit einem Knopfloch versehen. Nach der Mitte hin immer breiter werdend, laufen sie geschweift in eine Spitze aus Manschettenschoner sind einer der bedeutendsten Wäscheartikel und werden dieselben in weiß und farbig, letztere in allen möglichen Dessins, hergestellt. Wie schon der Name andeutet, haben dieselben den Zweck, die eigentlichen Leinenmanschetten zu schonen, dieselben vor Schmutz und Staub zu schützen und den Verschleiß der Leinenwäsche möglichst zu verhindern Die Manschettenschoner werden hauptsächlich von Kaufleuten und Angestellten während der Arbeitszeit in den Büroräumen benutzt. Dieselben haben die Hälfte der

Breite einer Leinenmanschette, sind wie Doppelkragen in der Mitte umgelegt und werden über die Leinenmanschette gezogen, bezw. fest aufgeklemmt. An denselben befinden sich im Gegensatz zu den andern Wäscheartikeln, keine Knopflöcher. Im übrigen ist die Fabrikation derselben genau so wie bei Herren-Umlege- oder Doppelkragen.

Poröse oder perforierte Wäsche. Bei warmem Wetter entwickeln die wasserdichten Vorhemden eine sehr unangenehme und lästige Schweißbildung auf dem Körper. Aus diesem Grunde perforiert man diese Vorhemden, indem man sie mit dicht nebeneinanderliegenden Löchern versieht. Auch wird ein sogenanntes „Jalousievorhemd" fabriziert, das aus schmalen Streifen zusammengesetzt wird; die warme Luft durchlassend, die Schweißbildung verhindert. Es verfolgt denselben Zweck, hat aber dem porösen Vorhemd gegenüber ein besseres Aussehen. Als Neuheit ist es aber nicht anzusehen, da etwas ganz ähnliches lange schon im Handel ist und seit Jahren namentlich von Kellnern getragen wird. Bei diesem sog. *Kellnervorhemd* wird der schmale Ausschnitt, welcher von oben bis unten dasselbe durchzieht, von einem 20—30 mm breiten Streifen bedeckt; das *Jalousievorhemd* dagegen besteht aus einem ausgestanzten Vorhemd, von dem nur noch ein zirka 25 mm breiter Rand stehen geblieben ist; über die ausgestanzte Oeffnung werden nebeneinander 8 mm breite Streifen gelegt, welche an dem oberen und untern Rande angekittet werden.

Im folgenden sollen nun die *Stärken* der verschiedenen Fassons, die am meisten fabriziert, aufgeführt werden:

Kinderkragen . . .	3/10,	3½/10,	4/10,	4½/10	mm
Umlegekragen . . .	4/10,	4½/10,			„
Doppelkragen . . .	4½/10,	5/10,			„
Stehkragen	5/10,	10/10,			„
Vorhemden	4/10,	5/10,			„
Manschetten . . .	4/10,	7/10,			„
Manschettenschoner	3½/10,	4½/10,	5/10		„

Der durchschnittliche *Arbeitslohn* für 1 Dtzd. Wäschestücke beträgt zirka 30—35 Pfg.

Imprägnierte Wäsche.

Als im Jahre 1908 die bunte Wäsche in den Handel kam, versuchte man bei dieser, das gehobelte Zelluloidblatt, welches doch immer eine Stärke von 12/100 mm hatte, durch einen dünnen Zelluloid-Ueberzug zu ersetzen; einesteils, um an Material und Löhne zu sparen, andernteils aber sollte das Dessin besser und schöner zur Geltung kommen. Diesen ganz dünnen Ueberzug stellte man auf die verschiedenste Weise her. Man klebte zuerst den bunten Stoff (Kattun oder Zephir) auf einen weißen Zelluloidbogen und bestrich dann die bunte Stoffseite mit der flüssigen Zelluloidlösung; alsdann wurde der so hergerichtete, getrocknete Bogen in der Registerpresse zwischen Nickelplatten glatt gepreßt. Bei einem andern Verfahren wurde der bunte Stoff auf Appreturmaschinen mit einer Zelluloidlösung stückweise imprägniert und erst dann auf Zelluloidbogen aufgeklebt. Das Auftragen der Lösung erfolgte in sehr warmen Räumen.

Für die *Lösung* selbst verwendet man entweder Zelluloid oder Nitrozellulose, Alkohol, Azeton und Amylazetat; verwendet man Nitrozellulose, so muß man entsprechende Mengen Kampfer hinzusetzen.

Nachstehend aufgeführte drei Lösungen eignen sich zum Imprägnieren.

1. Lösung:

Zelluloid .	1	kg
Alkohol .	10	„
Amylazetat	10	„
Azeton . .	0,500	„
Rizinusöl .	0,200	„

2. Lösung:

Zelluloid .	1	kg
Alkohol .	10	„
Amylazetat	5	„
Azeton . .	5	„
Rizinusöl .	½	„

3. Lösung:

Nitrozellulose	1	kg	Amylazetat .	10	kg
Kampfer . .	½	„	Azeton . . .	5	„
Alkohol . .	15	„	Oel	½	„

Zu diesen angeführten Lösungen muß man einige Tropfen einer Lösung von 1 kg Indulin und 1 kg Krystallviolett in 1000 ccm Alkohol zusetzen, um eine schöne wasserblaue Farbe zu erhalten. Nitrozelluloselösungen sind, falls gut gelöst und filtriert, klarer und ergeben eine durchsichtigere Haut. Verwendet man aber zur Lösung Zelluloid, so zieht man dieses in ½—1 mm starken Blättern direkt von der Walze ab und trocknet es. Da dieses Material noch nicht so homogen, wie gepreßtes und gehobeltes Zelluloid ist, außerdem eine, von vielen kleinen Löchern durchsetzte Oberfläche besitzt, so erlaubt es dem Lösungsmittel besser anzugreifen und erfolgt die Lösung dadurch schneller und intensiver. In beiden Fällen soll das zu lösende Material zuerst mit einem Teil des Lösungsmittels aufgeweicht werden; erst wenn dieses geschehen, setzt man unter beständigem Rühren die sämtlichen Lösungsmittel zu. Sorgsam ist jeder Verlust des nicht sehr billigen Lösungsmittels zu vermeiden.

Derartig *imprägnierter Wäschestoff* darf aber nicht, zwecks Aufbringung des Leinenmusters, zu scharf gravierte Kalanderwalzen passieren, da diese, so dünn aufgetragene Schicht sehr leicht wieder zerreißt, so daß die daraus hergestellte Wäsche dann weder abwaschbar noch verkäuflich ist. Es empfiehlt sich daher, derartige Waren auf matten Platten statt auf gravierten Walzen einfach zu mattieren. Die Verarbeitung zu Wäsche ist dann dieselbe wie die unter „gestanzte Wäsche" beschriebene.

Neuerdings ist man dazu übergegangen, fertige *Leinenwäsche*, besonders weiße, mit *Zelluloid- oder Azetatzelluloselösungen zu überziehen.* Die fertige, gestärkte Leinenwäsche, wird in eine wasserhelle, flüssige Lösung mehrmals eingetaucht und getrocknet. Azetatlösung allein ergibt jedoch eine zu weiche, abblätternde Schicht; um dieses aber zu verhindern, setze man der Lösung Kampferersatzmittel zu. *Rosenkämper* ließ sich ein Verfahren schützen, bei welchem er die in Azetatlösung eingetauchte Wäsche, nachmals in eine Nitrozelluloselösung brachte. Nach einem Verfahren von *Brückner* wird die Wäsche mit einem Ueberzug von Nitrozellulose versehen, gelöst in hochsiedenden, organischen Lösungsmitteln. Getauchte Wäsche muß in einem vollständig staubfreien Raume *getrocknet* werden. Bei der Fabrikation dieser Wäsche sind überhaupt eine Menge Schwierigkeiten zu überwinden.

Vergleicht man die drei verschiedenen Herstellungsverfahren, so findet man, daß jedes seine Vor- und Nachteile hat. Die „*gepreßte Wäsche*", welche zweifellos sehr schön aussieht, kann wegen der teuern Einrichtung und der damit verbundenen hohen Arbeitslöhne nicht die Verbreitung finden, die sie eigentlich verdient. Auch ist ihre Herstellung nur sehr großen, kapitalfähigen Firmen möglich und bis jetzt gelungen. Die „*gestanzte Wäsche*", welche der Leinenwäsche zwar nicht so ganz ähnlich sieht, kommt durch ihren billigeren Preis sehr den Wünschen der Kundschaft entgegen und hat sich sehr schnell groß eingeführt. Speziell diese angegebene Fabrikation ist äußerst rentabel, besonders wenn sie an eine Rohstoff-Fabrik angegliedert ist. Jedoch gibt sie auch dem kleineren Fabrikanten die Möglichkeit sein gutes Auskommen zu finden, wie die großen Mengen der kleineren Wäschefabriken, welche seit einigen Jahren in Deutschland erstanden sind, beweisen. Die „*imprägnierte Wäsche*" hat ein sehr echtes Leinenaussehen, hat sich jedoch nicht durch-

ringen können, was neben der schwierigen Fabrikation auch der nicht großen Dauerhaftigkeit zuzuschreiben ist. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Dauerwäscheindustrie in den letzten 6 Jahren eine nicht geahnte Ausdehnung erfahren hat. Schätzungsweise werden in Deutschland allein täglich zirka 10000 Dtzd. Kragen, Vorhemden und Manschetten verbraucht. Ein wie großer Faktor dieses für die Roh-Zelluloidindustrie ist, kann man leicht ersehen, wenn man ausrechnet, wieviel Kilo Zelluloid für das eben genannte Quantum Wäsche erforderlich ist. Ein Bogen Zelluloid von einer Durchschnittsstärke von $^5/_{10}$ mm wiegt ungefähr 600 g und ergibt $1^1/_2$ Dtzd. Wäschestücke. Zu diesen 10000 Dtzd. Wäschestücken sind ungefähr 7500 Bogen erforderlich mit einem Gewicht von 4500 kg Zelluloid, was einer täglichen Produktion einer sehr großen Roh-Zelluloidfabrik entspricht. Wie bedeutend ebenfalls der Verbrauch an Schirting, Nessel, Kattun und Zephir und so weiter ist, erhellt daraus, daß von diesen Stoffen zirka 11000 m, 70 cm Breite, zu der Herstellung dieses Quantums Roh-Zelluloids verbraucht werden. An Rohmaterialien sind ferner täglich erforderlich: 2000 kg Papier oder Baumwolle, 2000 kg Spiritus, 1000 kg Kampfer oder Ersatzmittel und 15000 kg Zinkweiß. Diese Zahlen, welche natürlich nur schätzungsweise angenommen sind, beweisen die große Bedeutung des Konsums für Deutschland.

Selbstverständlich hat sich die deutsche Wäsche auch gewaltig als Export-Artikel eingeführt; es kommen für Wäsche mit Leineneinlage hauptsächlich folgende Länder in Betracht: England mit Kolonien, Dänemark, Schweden, Norwegen und Italien. Wie gewaltig der Umsatz in Großbritannien ist, beweist, daß der Londoner Markt mehr Wäsche in den Handel bringt, wie ganz Deutschland. Die deutschen Fabrikanten dürfen für sich die Lieferung von $^2/_3$ des gesamten engl. Konsums in Anspruch nehmen. Für Wäsche ohne Leineneinlage, also aus reinem Zelluloid hergestellt, ist auch Süd-Amerika ein dankbares Absatzgebiet. Neuerdings sollte aber der deutsche Fabrikant auch China nicht aus dem Auge lassen, werden doch da, durch die Neueinführung der abendländischen Kleidung eine Menge Wäsche, besonders niedrige Stehkragen verlangt. Rußland und Frankreich fabrizieren ihre Wäsche zum größten Teile selbst. Jedoch ist der Artikel in Rußland, wo er von vielen größeren und kleineren Fabriken hergestellt wird, sehr heruntergekommen, trotz der bestehenden, allerdings sehr „russischen Konvention". Einzelne Konventionsmitglieder verkauften in dem festgesetzten, sog. „Rubeldutzend" 13, 14, sogar 15 Stück. Daß durch derartige Geschäftsmanipulationen auch der beste Artikel herunterkommt, ist wohl selbstverständlich. Für den deutschen Wäschefabrikanten ist es des hohen Zolles wegen nicht möglich, nach Rußland lohnend zu liefern; dagegen kaufen die russischen Fabrikanten große Posten Rohzelluloid aus deutschen Fabriken, weil bisher in Rußland noch keine Roh-Zelluloidfabrik existiert. In Frankreich, wie vorhin erwähnt, wird die Dauerwäsche ebenfalls in großen Quantitäten hergestellt. Nur wenige deutsche Fabrikanten haben trotzdem dorthin ihre Absatzgebiete, dürften jedoch doch hohen Zolles wegen im Lande selbst schwerer Konkurrenz begegnen. Dasselbe Verhältnis wie in Frankreich, trifft auch zu in Oesterreich-Ungarn und den Vereinigten Staaten Amerikas, wo das Absatzgebiet ebenfalls durch die sehr hohen Eingangszölle riesig erschwert wird.

In Deutschland selbst sind die Fabrikanten der Dauerwäsche den Ausländischen gegenüber dadurch geschützt, daß die Einfuhr der Wäsche mit einem Zoll von 2 M. pro kg belastet ist.

Aller Voraussicht nach wird sich die Dauerwäsche immer mehr einführen und wird, trotz aller Anfechtungen und Vorurteile, sich zu einem bedeutenden Artikel im deutschen Handel und zum größten Faktor für die Roh-Zelluloidindustrie aufschwingen und vielen Fabrikanten ein lohnendes Arbeitsfeld geben!

Ueber Papier- und Zellstoffgarne.

Regierungsrat Dr. K. Süvern, Berlin-Lichterfelde.

(Schluß von Seite 221).

Bei dem Verfahren zur Herstellung von Garnen, insbesondere Papierstoffgarnen, aus kurzen Fasern wie Zellulose, Holzstoff, Papierstoff u. a. m., welches A. Leinveber in Chemnitz durch das D. R. P. 262112 Kl. 76c vom 31. 8. 1911 (= brit. P. 20027/1911) geschützt ist, wird der Arbeitsgang in drei Teile geteilt, und zwar werden folgende drei Abteilungen unterschieden: 1. Herstellung einer Anzahl, z. B. zwei, drei oder vier spinnfeuchter Vließbahnen auf der Papiermaschine, sogenannter Stoffbahnstreifen; 2. Teilung dieser Stoffbahnstreifen auf selbständigen Maschinen in Fadenstreifen ohne oder mit darauffolgendem Runden der letzteren durch Nitschelung oder andere Vorrichtungen zur Bildung von Vorgarn; 3. Verarbeitung der Fadenstreifen oder des Vorgarns auf üblichen Spinnmaschinen zu Fäden. Diese Dreiteilung des Arbeitsverfahrens gestattet die volle Ausnutzung der Arbeitsgeschwindigkeit und Arbeitsbreite der jeweiligen Arbeitsmaschinen und gewährleistet dadurch eine gute Ertragsfähigkeit der Anlage. Die Bedienung hat nur sehr einfache Handgriffe zu machen und kann deshalb ihre Aufmerksamkeit auf einen großen Arbeitsbereich ausdehnen. Störungen, welche an der einen Maschine entstehen, beeinträchtigen die Herstellung nicht, wenn für genügenden Vorrat an Zwischenerzeugnissen gesorgt ist. Soll das Vorgarn selbst für gewisse Zwecke zur Verwendung kommen, so kann der dritte Teil des Verfahrens auch in Wegfall kommen oder es kann sich an den zweiten Teil eine weitere Bearbeitung des Vorgarnes anschließen, dieses kann z. B. noch doubliert oder mehrfach zusammengedreht werden.

Auf ein Verfahren zum Verweben von Papierstreifen bezieht sich das Verfahren des D R. P. 267198 Kl. 86c vom 6. 10. 1911 von Charles Moriondi in Paris-Nanterre. Die zur Herstellung gewebeähnlicher Stoffe zur Verwendung gelangenden Papierstreifen werden zunächst von festliegenden Papierrollen von außen oder innen abgezogen und auf Kopse aufgewickelt, wobei sie infolge der festen Lage der Papierrollen eine ganz schwache Drehung erhalten. Infolge dieser schwachen Drehung werden die Papierstreifen in der Länge leicht gefaltet. Diese Verdrehung wird dadurch verstärkt, daß die Kopse nach Art der bekannten Schleifspulen beim Einschießen ebenfalls stillstehend angeordnet werden, wodurch sich dann ein weiterer Drall ergibt. Die den Papierstreifen gegebene Faltung oder leichte Drehung hat den Zweck, einerseits eine möglichst feste, nicht ausfransende Ware zu erhalten, andererseits auch gleichzeitig eine musternde Wirkung, wie sie besonders bei Wandbelägen erwünscht ist, zu erzielen. Man kann nach diesem Verfahren sowohl starkes als auch ganz schwaches Papier verarbeiten, ohne daß im letzteren Falle der Streifen beim Anschlagen des Webkammes eingerissen oder eingeschnitten wird, weil die Faltung des Streifens dies verhindert. Dort, wo der Streifen bei der Vorbereitung zum Spulen keine Faltenränder erhält und bei dünnem Papier Neigung

zeigen würde, durch den Kammanschlag zu zerreißen, stellt sich infolge der leichten Drehung bei der Bildung der Spulen und bei der weiteren Drehung beim Abschießen der Spule der Flachschuß spiralig, wird also niemals in Kantenschärfe vom schneidenden Kamm getroffen. Man ist dabei weder an eine bestimmte Schneidbreite noch an das Papiergewicht gebunden. Es kann ganz besonders bei geringer Schußzahl die größte Deckwirkung des Schusses erzielt werden. Die Papierstreifen können verhältnismäßig breit geschnitten werden, weil vermöge der leichten Drehung jede Streifenbreite leicht bewältigt werden kann. Aus diesem Grunde können die breiten Papierrollen mit verhältnismäßig wenig Schnitten in schmalere Streifen geteilt werden, was eine Ersparnis an Schneidlohn zur Folge hat. Die Streifen können auch für die Kette verwendet werden. Man läßt sie dann von einem feststehenden Streifenteller durch einen Trichter, der die Faltung vervollständigt, und hinter dem Trichter durch ein Walzenpaar zur Glattpressung des gefalteten Streifens laufen, damit er die Faltung behält. Der so gefertigte Streifen wird auf den Kettenbaum gewickelt, von dem die vorbereitete Kette durch die Geschirrösen und durch den Kamm zum Warenbaum geht.

Gleichmäßige Papiergarne, die ganz oder teilweise aus Papier bestehen, erzielt die Textilose G. m. b. H. in Berlin nach dem D. R. P. 270465 Kl. 76c vom 13. 11. 1912 dadurch, daß dem zum Verspinnen gelangenden Spinnstoff derart ungleichmäßig Feuchtigkeit zugeführt wird, daß der während des Spinnens eintretende Feuchtigkeitsverlust durch einen dem Spinnstoff vorher zugeführten Feuchtigkeitsüberschuß ausgeglichen wird. Bisher hat man die zu flachen Spulen aufgerollten Streifen auf der Spinnmaschine unmittelbar vor dem Verspinnen befeuchtet oder man hat die flachen Spulen, die Teller selbst feucht gemacht und diese feuchten Teller dann versponnen. Bei dieser Arbeitsweise verdunstet die Feuchtigkeit allmählich während des Verspinnens und der Streifen wird immer trockner, je mehr er sich seinem Ende nähert. Bei dem geschützten Verfahren kann die verschieden starke Befeuchtung durch verschiedene Mittel erzielt werden. Werden z. B. Befeuchtungswalzen verwendet, so wird durch kegelförmige Riemenscheiben oder durch gegen einander verstellbare Reibungsscheiben bewirkt, daß die Befeuchtungswalzen sich beim Durchlauf der Papierbahn oder der Papierstreifen verschieden schnell drehen, also etwa am Anfang der Bahn — entsprechend dem Innern der Teller — schneller laufen und daher mehr Feuchtigkeit zuführen als am Ende der Bahn, also am Aeußeren der Teller.

Faserbänder, Vorgarnfäden oder fertige Garnfäden, die mit Papier- oder Zellulosemasse überzogen sind, erzeugt F. F. Rotter sen. in Oberhohenelbe (Böhmen) in der Weise, daß die Faserbänder, Vorgarn- oder Garnfäden durch einen mit halbweicher Papier- oder Zellulosemasse gefüllten Trog geleitet, dann zwischen Walzen gepreßt und hierauf einer Spindel zugeführt werden, die den Faden fertig bildet. Das Produkt des Verfahrens ist ein bisher nicht bekanntes Gespinst, bei welchem die Stoffasern mit den Textilfasern innig gemengt sind und von diesen ohne Zusatz eines Klebstoffes selbst festgehalten werden. Als Vorteil des Produktes wird in der Patentschrift hervorgehoben, daß es eine höhere Festigkeit als Papiergarn habe und daß die Fäden bei der Verarbeitung zu Geweben und beim nachherigen Kalandern sich nicht in lose Bänder auflösen, wie es bei Papiergarnen der Fall ist (D. R. P. 272218 Kl. 76c vom 19. 1. 1913).

Bei der Vorrichtung, die der Mech. Seilerwarenfabrik Akt.-Ges. in Alf a. Mosel durch das D. R. P. 272903 Kl. 76c vom 28. 12. 1912 geschützt ist, handelt es sich um das Spinnen von Papierfäden, wobei ein Papierstreifen, gegebenenfalls mit Textilfadeneinlage mit seinen seitlichen Rändern eingerollt wird. Der von den Lieferwalzen zugeführte Papierstreifen wird über eine Spannrolle frei um eine im Querschnitt rundgenutete Leitrolle, die mit der oberen Walze des Lieferwalzenpaares starr verbunden ist, unmittelbar zur Spindel geführt, derart, daß die Spindeldrehung sich bis in die Nut

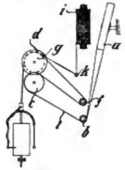


Fig. 76.

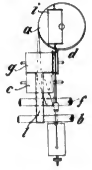


Fig. 77.

der Leitrolle fortpflanzt. In Figur 76 ist die Erfindung in Seiten- und in Figur 77 in Vorderansicht dargestellt. Der Papierstreifen läuft von der Spule a über eine Führungsstange b durch die Lieferwalzen c, d, von diesen wieder zurück über eine Führungsstange f und von hier über die rundgenutete Scheibe g nach der Spindel. Wenn ein Textilfaserfaden in den Papierfaden eingerollt werden soll, so wird dieser von der Spule i durch die Oese k nach der rundgenuteten Scheibe g geführt. Der flach durch die Lieferwalzen und über die Führungsstangen verlaufende Papierstreifen l wird bei dieser Vorrichtung durch die rundgenutete Scheibe g außerordentlich gut zusammengerollt, und zwar wirkt die rundgenutete Rolle zugleich als Trichter.

Um eine gleichmäßige Befeuchtung zu verspinnender Papierstreifen zu erzielen, wird bei der Vorrichtung, die Emil Claviez durch das D. R. P. 273657 Kl. 76c vom 20. 12. 1912 geschützt ist, der Papierstreifen kurz vor dem Zusammendrehen auf der Spindel auf dieser selbst noch einmal angefeuchtet. Die Anfeuchtvorrich-

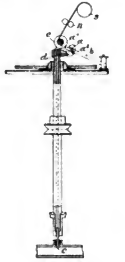


Fig. 78.

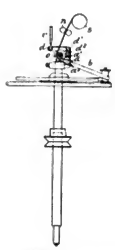


Fig. 79.

tung ist auf der als Tellerspindel ausgebildeten Spindel selbst angeordnet und die Zuführung der Anfeuchtflüssigkeit erfolgt durch die kanalartig durchbohrte Spindel, wobei die Regelung der dem Papierstreifen zuströmenden Flüssigkeit durch einfache Drosselung letzterer erfolgt. Die Befeuchtung erfolgt entweder von unten durch eine Hohlspindel (Figur 78) oder von oben durch einen besonders angebauten Spinnkopf (Figur 79);

das Wesentliche bei beiden Ausführungsformen ist, daß der Papierstreifen im Spinnkopf bei einer Falzvorrichtung a befeuchtet wird. Der zu verspinnende Streifen b wird an der Spitze der Falzvorrichtung a^1 in der bekannten Weise gefalzt. Die Falzvorrichtung ist in a^2 gelocht und trägt gegebenenfalls einen aufsaugefähigen Stoff wie Docht, Filz u. dgl. Die Zuführung des Wassers erfolgt bei der Ausführungsform nach Figur 78 so, daß das Wasser bei c eingeführt, dann in der Hohlspindel nach d weitergeführt und von d aus durch die Löcher a^2 in der Falzvorrichtung auf den Papierstreifen, wenn nötig unter Druck, geleitet wird. Der so angefeuchtete Papierstreifen erhält dadurch diejenige Menge Wasser, die zu einer günstigsten Zusammendrehung nötig ist; er wird in a^1 gefaltet und darauf in e zu einem Faden zusammengedreht. Bei der Ausführungsform nach Figur 79 ist die Spindel nicht hohl, sondern in der üblichen Weise ausgebildet, dafür aber mit einem besonderen Spinnkopf versehen, der eine Rinne besitzt. Diese fängt das Wasser auf, welches eine Leitung c zuführt. Das an der Stelle c in die Rinne gelangende Wasser wird durch die Drehung des Spinnkopfes nach der entgegengesetzten Seite d^1 befördert und erreicht so den gegebenenfalls mit Docht versehenen Kanal d^2 und dann die Oeffnungen a^2 in der Falzvorrichtung. An dieser Stelle wird der Papierstreifen durch das zufließende Wasser angefeuchtet. Darauf wird er gefalzt und schließlich in e zu einem Faden gedreht.

Bei dem französischen Patent 445943 der **Textile and General Spinning Company Ltd.** handelt es sich um das Schneiden einer gespannten Papierbahn auf einer mit Rillen versehenen Walze durch eine Messerwalze und das sofortige Aufwickeln der geschnittenen Streifen auf Scheiben unter Abziehen nach rechts und nach links. Die von der Rolle d ablaufende Papierbahn geht über die Spannrollen e und f und wird auf der gerillten Scheibe k durch die Messerwalze h in schmale Streifen zerschnitten (Figur 80.) Diese gehen um die Walze o und werden dann abwechselnd nach rechts und nach links auf die an den beweglichen Armen 8 und 11 sitzenden Scheiben aufgewickelt. Die Papierstreifen laufen so nicht frei und können sich nicht verwirren, mit zunehmender Bewicklung rücken die Scheiben mehr und mehr von der Walze o ab. Während der Bewicklung sind die Scheiben in Drehung.

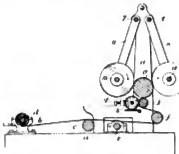


Fig. 80.

Gleichfalls eine Schneide- und Aufwickelvorrichtung betrifft das schweizerische Patent 56328 von **Pontus Hellberg** in London (= franz. P. 430456). Die Papier-

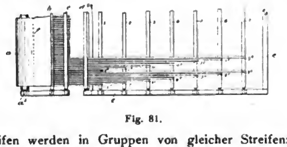


Fig. 81.

streifen werden in Gruppen von gleicher Streifenzahl geteilt und derart über Ablenkungswalzen geführt, daß die in ihrer Reihenfolge in den einzelnen Gruppen einander entsprechenden Streifen jeweils über eine gemeinsame Walze zu einem Bewicklungsglied geführt werden. Die zur Verarbeitung gelangende Papierbahn a ruht drehbar in Lagern a^1. Das Papierblatt wird mittels Schneidwalzen b (Figur 81) in Streifen zerschnitten, die mittels Vorschubwalzen c zu einem auf dem Werktisch e angeordneten Walzenpaar d geführt werden. Auf dem Tisch e sind Ablenkungswalzen 1—7 gelagert. Der erste Papierstreifen 1^1 ist um die Walze 1 abwärts, der zweite Streifen 2^1 über die Walze 1 und um die Walze 2 abwärts, der dritte Streifen um die Walze 3 und so weiter, der siebente Streifen um die Walze 7 abwärts geführt. Der nächste Streifen 1^2 ist wieder über die erste Walze 1 abwärts geführt, und die nächsten Streifen verlaufen in genau gleicher Weise wie die Streifen der ersten Gruppe.

Bei der von der Firma **F. Schmidt et Cie.** angegebenen Vorrichtung zur Herstellung von Papierfäden (Französisches Patent 438101) sind zwei Rundungstrichter der Art vorgesehen, wie wir sie bereits bei älteren Einrichtungen kennengelernt haben (siehe Kunststoffe 1914, Seite 169 und 170). Der erste dieser Trichter sitzt hinter der Zuführungswalze für die Papierstreifen und die Textilfadenseele, der zweite hinter zwei aufeinander arbeitenden Zylindern, die als Streckwerk dienen und vor der Aufwickelvorrichtung für den Faden; weitere Einzelheiten der sehr umfangreichen Patentschrift beziehen sich auf maschinelle Anordnungen.

Zur Herstellung von Seilen aus Papier verwendet die **Aktiengesellschaft für Garnfabrikation** nach dem französischen Patent 450267 eine Einrichtung, bei der auf einer horizontal rotierenden Scheibe 4 Spulen mit Papierstreifen b^1, b^2, b^3, b^4 angeordnet sind (Figur 82.) Zwischen ihnen liegt eine horizontal liegende Spule b^5. Beim Abziehen von dieser Spule findet bereits eine Drehung statt, die von den außenliegenden Spulen abgezogenen Streifen werden durch die Führungstrichter t^1, t^2 usw. gerundet und gehen zusammen mit dem von b^5 kommenden, zusammengedrehten Streifen durch den Führungstrichter t^6. Schließlich wird das Seil noch durch den Führer t^7 geglättet.

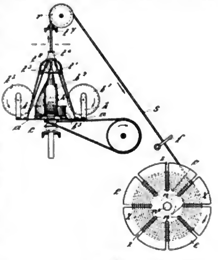


Fig. 82.

Dieselbe Firma verwendet nach dem französischen Patent 452042 (= brit. P. 28937/1912, A. Rabe, ferner brit. P. 29250/1912) zur Herstellung von Papiergeweben eine Einrichtung, bei der unmittelbar an der Spulmaschine gefaltet wird. Das von der Rolle b (Figur 83) ablaufende Papierband wird in der Längsrichtung durch den Trichter d und den Führer f gefaltet und dann ohne Drehung aufgespult. Beim Abziehen des in seiner Längsrichtung gefalteten Papierbandes in der Richtung der Achse der Spule erfolgt die Zwirnung.

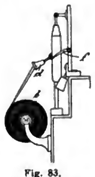


Fig. 83.

Um aus Papierstreifen von verschiedenen Farben ein zusammengesetztes Garn herzustellen, bei welchem bald die eine, bald die andere Farbe überwiegt oder auch beide Farben

gleichmäßig hervortreten, ordnet W. M. Stevenson nach dem amerikanischen Patent 852356 vor dem Verzwirnen einen besonders gebauten Fadenführer an, in dem durch Verschieben eines Rahmens der eine oder andere Faden stärker gespannt werden kann. Der nicht gespannte Streifen legt sich um den gespannten und verdeckt dessen Farbe. Bei einer Mittelstellung des Rahmens sind beide Streifen gleich gespannt, werden gleichmäßig verzwirnt und ihre Farben kommen in gleicher Weise zur Wirkung.

Tabelle über die patentierten Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung von Linoleum.

Zusammengestellt von Dr. Kausch-Berlin. (Schluß.)

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
E. Batten in Kirkcaldy.	D. R.-Patent Nr. 112 101 (19. IX. 99)	Vorrichtung zum Ausschneiden von Musterstücken aus Linoleumdeckmasse, bei der die Messer auf dem Schneidzylinder oder Schneidblock zwischen den Köpfen hohler Pflöcke gehalten werden, deren Schäfte in Löchern des Schneidzylinders eingesetzt sind, wobei die Höhlungen der Pflöcke den Auswerfern als Führung dienen, deren Köpfe zwischen den Messern liegen = Linoleummosaik.
F. Walton in London.	D. R.-Patent Nr. 112 553 (1. II. 99)	Zwecks Herstellung von breitem Linoleummosaik werden die Uebertragungsplatten nach der Aufnahme der zusammengesetzten Linoleumstücke um 90° gedreht und mit den Längsseiten aneinandergelegt, so daß ihre frühere Länge die Breite der Mosaikbahn bestimmt.
Karl Klic in Wien und Dr. Oskar Poppe in Neukölln b. Berlin.	D. R.-Patent Nr. 122 197 (19. VII. 1900)	Linoleum oder ähnliche Deckmasseplatten mit durchgehender Holzmasermusterung werden durch Vereinigen von verschieden gefärbtem, granulierten Stoff mittels Kitt zu einem Block und Abtrennen von Scheiben gewonnen.
Emil Deussen in Düren.	D. R.-Patent Nr. 130 308 (26. V. 01)	Linoleummosaik wird dadurch erzeugt, daß die den Teilreihen des Musters entsprechenden Körper aus farbigen Platten durch einen zur Körperachse parallel verlaufenden Spiralschnitt in längsgestreifte Deckmassebahnen zerschnitten werden.
H. W. Godfrey in Staines.	D. R.-Patent Nr. 154 350 (30. X 03)	Maschine zum Aufkleben von Deckmassetafeln auf eine Unterlage, bei der mustergemässe Querreihen von Deckmassetafeln in einem Behälter übereinander aufgestapelt sind, aus dem sie einzeln nacheinander mittels einer hin- und hergehenden Bodenplatte auf die durch die letztere und unter dem Tafelstapel schrittweise fortbewegte Unterlage beim Hingang der Bodenplatte fallen gelassen und beim Rückgange der letzteren mit der Unterlage unter dem Behälter vorgeschoben werden = Linoleummosaik.
F. Walton in London.	D. R.-Patent Nr. 160 313 (20. V. 04)	Das Unterlagsgewebe wird mit dem Mosaikmuster entsprechenden Zellen o. dgl. aus Linoleummasse versehen und in diese Zellen werden die dem Muster entsprechenden Linoleumtafeln eingelegt = Linoleummosaik.
F. Walton in London.	D. R.-Patent Nr 172 723 (18. VI. 04)	Maschine zur Herstellung von Linoleumdeckmassen für gemustertes Linoleum, in der ein dem Endprodukt entsprechend mehrfarbiges Gemisch gekörnter Linoleummassen von zwei oder mehr Walzensätzen ausgewalzt wird.
Deutsche Linoleum- u. Wachstuch-Compagnie in Neukölln b. Berlin.	D. R.-Patent Nr. 179 453 (11. V. 05)	Durchgehend holzmaserartig gemusterte Deckmassestücke aus Linoleummasse werden aus einzelnen, aus gefärbter gekörnter Linoleummasse ausgewalzten und zu Blöcken vereinigten Platten dadurch erhalten, daß der jeweilige Block durch parallele, senkrecht oder geneigte zur Plattenoberfläche geführte Schnitte zerschnitten wird. Die einzelnen Platten sind so zum Block vereinigt, daß ihre Parallelität gestört ist.
Deutsche Linoleum- u. Wachstuch-Compagnie in Neukölln b. Berlin.	D. R.-Patent Nr. 189 467 (20. X. 06), Zusatz zu Patent Nr. 179 453	Die Innenwandung des Preßkörpers ist mit Vertiefungen ausgestattet, in die die Linoleummasse beim Pressen eintritt und dort eine Faserlagerung erzeugt, die der beim Wachsen der Aeste aus dem Stamm entstehenden Holzstruktur ähnlich ist.
C. von Michalkowski in Neukölln b. Berlin.	D. R.-Patent Nr. 205 208 (27. X. 07)	Fließenlinoleum oder Linoleumfließen werden dadurch erzeugt, daß man unter Umgehung der Plattenwalzung die Linoleummasse mittels Walzwerken oder Strangpressen zu Strängen mit einem sich mit der Form der herzustellenden Fließe ganz oder teilweise deckenden Querschnitt preßt, aus welchen Strängen mit oder ohne Klebmittel Blöcke gebildet werden, von denen die einzelnen Linoleumfließen abgeschnitten werden.
John Wright in Glasgow (Schottl.).	D. R.-Patent Nr. 211 311 (16. IV. 08)	Auftragvorrichtung für Linoleummosaik, bei welcher die Deckmasseplatten von einer Nadelplatte aufgenommen und beim Ablösen von der Nadelplatte durch eine Abstreifplatte auf der Unterlage festgehalten werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckmasseplatten der Nadelplatte, die mit der Abstreifplatte in einem Schlitten senkrecht zur Gewebeunterlage bewegbar ist, von einem schrittweise hin- und hergeführten und in den Endlagen zeitweise stillstehenden Trog zugeführt werden, in den die Deckmasseplatten bei seiner Außenlage mustergemäß geordnet eingelegt worden sind.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
G. Frenkel in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 221 557 (3. XI. 08)	Die einzelnen Figurenstücke der Deckmasseplatten werden in Füllkasten gebracht, aus diesen in dünnwandige Formen gepreßt. Aus letzteren drücken sämtliche Formstücke gleichzeitig auf das Unterlagsgewebe, worauf die Form mit den Stempeln etwas angehoben, das Gewebe verzogen, dann die Form gesenkt wird und hierauf dringen die Stempel entsprechend der Dicke der Deckmasseplatte in die Form ein usw.
Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 233 030 (12. XII. 09)	Linoleummosaik wird aus Deckmasseplatten in der Weise erhalten, daß man eine Rahmenform ohne Zwischenwand anwendet, deren eine oder mehrere Wände abnehmbar sind = Rahmenform.
Richard Herbert Parfitt in East Greenwick, Engl.	D. R.-Patent Nr. 260 515 (17. V. 11)	Messerträger beim Ausschneiden von Mustern aus farbigen Tafeln zur Herstellung von Inlaidlinoleum, bei dem jeder der zu einem Satz von Mustern erforderlichen Messerträger das gleiche vollständige Muster zeigt, das aus einem Hauptmuster, aus Einzelteilen mehr oder weniger ungleicher Form und aus einem Nebenmuster besteht, das durch die in den größeren Flächen des Hauptmusters angeordneten Hilfsmesser gebildet wird.

3. Verfahren bezw. Vorrichtungen zum Masern, Adern usw. von durchgemustertem Linoleum.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
F. Walton in London.	D. R.-Patent Nr. 27 147 (14. VII. 1883)	Zwecks Herstellung von Teppichen und ähnlichen Gegenständen aus Linoleum mit massiven eingelegten Mustern werden Musterteile aus Platten der Deckmasse vermittelst Schneidblöcken geschnitten, auf der Oberfläche eines Grundstoffes zusammengestellt und damit durch Hitze und Druck fest verbunden.
Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 135 699 (13. I. 01)	Die Deckmasseschichten aus mit Bindemitteln verschiedener Beschaffenheit gemischter Deckmasse verschiedener Korngröße wird unter verschiedenen Druck über- und nacheinander auf die Unterlage aufgebracht und das Ganze gepreßt = Linoleum.
L. W. Seeser in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 136 321 (3. XI. 01)	Durchgehende Muster werden dem Linoleum dadurch verliehen, daß ein die verschiedenfarbige Deckmasse auf das Unterlaggewebe auftragender Behälter quer zu dem sich fortbewegenden Gewebe hin- und herbewegt und dadurch das Auftragen der Masse im Zickzack oder dgl. erreicht wird.
L. W. Seeser in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 136 408 (24. VIII. 01) und Nr. 144 194 (6. VII. 02)	Auf der Unterlage (oder am Umfang einer Preßwalze) werden vor dem Auftragen der Masse Erhöhungen angebracht, die beim Aufwalzen der Masse ein Verziehen der gefärbten Deckmasse und damit das Entstehen maserartiger Zeichnungen veranlassen = durchgehend gemasertes Linoleum.
L. W. Seeser in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 136 834 (24. VIII. 01)	Eine Ausgleichvorrichtung, zwei die Deckmasse einschließende Stoffbahnen und die Unterseite des Preßgutes als Belagsoberseite werden so angewendet, daß die nach Maßgabe des Musters auf die untere Stoffbahn aufgetragene, verschieden gefärbte Masse mit der Bahn zunächst unter der Ausgleichvorrichtung hindurchgeführt und hierauf die andere Bahn der Masse zugeführt wird = durchgehend gemustertes Linoleum.
L. W. Seeser in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 138 753 (1. II. 02)	Die gekörnte Deckmasse wird der Preßvorrichtung in ungleichmäßiger Höhe zugeführt = durchgehend gemustertes Linoleum.
L. W. Seeser in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 136 087 (10. I. 01)	Doppelschichtiger Fußbodenbelag entsteht, wenn auf die Rückseite einer die Oberschicht des Belags bildenden Linoleumdeckmassebahn eine lockere Unterschicht aufgewalzt wird.
Ernst Vogt in Bremen.	D. R.-Patent Nr. 140 252 (19. I. 02)	Herstellung von durchgemustertem Linoleum, dadurch gekennzeichnet, daß der Mantel der Musterwalzen aus beliebig geformten und abnehmbaren, planmäßig anzuordnenden Einzelteilen besteht.
Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 144 242 (9. VII. 02)	Nach Herumgang der Linoleumbahn um die erste Preßwalze wird die durchgewärmte Deckmasse von der Unterlage abgestrichen und gelockert, und erst an der Druckstelle der beiden Preßwalzen mit dem Unterlaggewebe wieder vereinigt = durchgehend gemustertes Linoleum.
Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 154 508 (23. VIII. 01)	Durchgehend gemasertes Linoleum wird erzeugt, wenn man ein Gemisch verschiedenfarbiger, gekörnter Linoleummasse mit dem Unterlagsgewebe zusammen in senkrechter oder nahezu senkrechter Richtung zwischen horizontal nebeneinander gelagerten Preßwalzen so hindurchführt, daß das Gewebe selbst von der Schwere der Deckmasse entlastet ist.
L. W. Seeser in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 160 371 (14. VIII. 01)	Holz- oder stoffähnlich aussehendes, durchgemustertes Linoleum wird erhalten wenn die einzelnen der Musterbildung dienenden Deckmassen verschiedene Färbung und Korngröße zeigen, und den Walzen mit verschiedener Temperatur zugeführt werden.
C. G. R. Werner in Bremen.	D. R.-Patent Nr. 210 914 (6. X. 08)	Anwendung eines Leinengewebes oder dgl. und eines musternden Gewebes (Jute), von denen ersteres auf die Schauseite des Beleges aufgepreßt wird. Nach Abziehen der Gewebe nimmt die Schauseite des Linoleums eine stoffartige Musterung an.
F. Fritz in Triest.	D. R.-Patent Nr. 221 204 (12. III. 09)	Die Linoleummassestücke (von Blöcken abgetrennt) werden vor dem Zusammenpressen mit Farbschichten überzogen = unregelmäßige Adern aufweisendes Linoleum.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
Linoleum Manufacturing Company Limited, Alexander Cathie Mc. Kissock und A. A. Godfrey in London.	D. R.-Patent Nr. 222 190 (15. XII. 08)	Platten, die aus verschieden gefärbten Lagen bestehen, werden in unregelmäßig gestaltete Stücke zerteilt und diese mit ihren Kanten übereinanderliegend zu einer neuen Platte vereinigt = mehrfarbig geädertes Linoleum.

4. Verschiedene bei der Herstellung von Linoleum anzuwendender Verfahren und Vorrichtungen (wie Walzen- oder Plattenpressen usw.).

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
F. Walton in London.	D. R.-Patent Nr. 58 365 (13. I. 91)	Linoleum wird aufgewickelt mit Filz zusammen und mit heißer Luft oder Gas behandelt = Austrocknung des Linoleums.
F. Walton in London	D. R.-Patent Nr. 83 470 (11. II 94)	Das zu verarbeitende Material (Deckmasse) wird zwischen zwei Walzen zu einem Band gepreßt, dessen überschießende Dicke von seinem festen Tisch abgestreift und durch eine Kratzwalze beseitigt wird, während eine mit der kühleren Preßwalze zusammenarbeitende Walze das Band glättet und ein Messer es von der Preßwalze abstreift = Bahnen aus Linoleumdeckmasse.
Dr. Oskar Poppe in Neukölln b. Berlin.	D. R.-Patent Nr. 88 930 (14. VII. 95)	Eine Lösung des oxydierten Leinöls mit Farbstoffen wird durch eine mit Stiften oder Metallstreifen besetzte bezw. mit Vertiefungen versehene Walze auf das Linoleum in Tropfen aufgetragen und dann durch bekannte Mittel gleichmäßig verteilt = dünne Schicht von oxydiertem Leinöl auf Linoleum.
Dr. Oskar Poppe in Neukölln b. Berlin.	D. R.-Patent Nr. 90 617 (23. II. 96)	Die Deckmasse wird zunächst unter geringem Druck auf die Stoffbahn aufgebracht, dann wird das gewonnene Zwischenstück mit Farbmustern versehen und dann stark zusammengepreßt = Linoleum mit tiefgehenden Farbmustern.
G. Schneider in Berlin.	D. R.-Patent Nr. 110 298 (21. VI. 99)	Maschine zum Einpressen von Musterfiguren in Linoleum und zum Ausfüllen der Figuren mit Farbe oder Masse, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausfüllen der eingepreßten Figuren vermittelst zylindrischer Schablonen erfolgt, in deren Mantel das auf der Musterpreßwalze befindliche Muster eingearbeitet und in deren Innern ein Farbbehälter angeordnet ist.
H. W. Godfrey in Staines (Engl.).	D. R.-Patent Nr. 95 700 (16. VIII. 96)	Knet- und Mischmaschine für Linoleumdeckmasse, besteht aus zwei im Mischzylinder gelagerte Wellen von sanduhrförmigen Querschnitt.
Ch. H. Scott in Gloucester.	D. R.-Patent Nr. 123 661 (8. XII. 00)	Linoleumpresse bestehend aus einer Walze und einer konkaven Preßplatte.
Eberswalder Linoleum-werke, Frentzel & Söhne in Berlin.	D. R.-Patent Nr. 131 294 (6. VII. 99)	Fertige Formnägel kommen zur Herstellung von Druckformen für Linoleum zur Anwendung.
Paul Blaubach in Bremen.	D. R.-Patent Nr. 132 657 (25. I. 02)	Form zum Auftragen von Linoleummasse auf Gewebe mit herausnehmbaren Einsatzstücken in den netzwerkartigen Hohlräumen.
Karl Tönjes in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 127 230 (20. II. 01)	Vorrichtung zur Erzeugung durchgehender Farbmuster in Linoleum oder anderen Stoffen unter Verwendung von aus dem Muster entsprechend gebildeten Kammern in den Stoff gesaugten oder gedruckten Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbkammern auf dem Umfang einer Trommel angeordnet sind, welche an der Stoffbahn anliegend, sich bei deren Fortbewegung dicht und so ihre Kammern nacheinander an die Stoffbahn heranführt.
Paul Blaubach in Bremen.	D. R.-Patent Nr. 138 390 (6. VIII. 01)	Endlose Schablone für die Herstellung von Linoleum aus gekörnter Deckmasse, bei der um die Oeffnungen der Schablone ein elastischer Rand angeordnet ist.
H. Uffelmann in Bremen.	D. R.-Patent Nr. 135 295 (13. VIII. 01)	Vier Linoleumbahnen werden erhalten, indem man zwei Linoleumbahnen gemeinsam preßt und dann gleichzeitig mit einem Bandmesser trennt.
L. W. Seeser in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 136 087 (10. I. 01), Nr. 141 311 (11. IV. 02) und Nr. 147 704 (5. VII. 02)	Auf die Rückseite einer Linoleumdeckmassebahn wird eine weichere ev. vorgewalzte Unterschicht aufgewalzt, damit die Belagsoberfläche nicht wellig werden kann.
Ch. H. Scott in Gloucester.	D. R.-Patent Nr. 139 622 (13. IV. 02)	Kasten zur Verteilung von gekörnter Deckmasse über Schablonen zur Herstellung von durchgemustertem Linoleum, der ein oder mehrere Scheidewände und Siebboden besitzt.
Ch. H. Scott in Gloucester.	D. R.-Patent Nr. 139 831 (13. IV. 02)	Schablone zur Herstellung von Linoleummosaik aus gekörnter Deckmasse mit einer scharfen Schneidkante.
Ch. H. Scott in Gloucester.	D. R.-Patent Nr. 139 832 (13. IV. 02)	Trog mit auslösbarem Schablonenboden für die Herstellung von Linoleummosaik aus gekörnter Deckmasse, dessen Boden eine Oeffnung und eine auswechselbare Schablone besitzt.
Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 145 595 (9. VII. 02)	Zwei oder mehr Linoleumbahnen werden mittels je zweier Preßwalzen einer zwei oder mehrwalzigen Walzvorrichtung hergestellt.
L. W. Seeser in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 146 689 (21. III. 02)	Walzvorrichtung für Linoleum mit Mitläufer, bestehend aus einer zwischen den einzelnen Arbeitswalzenpaaren angeordneten, nachgiebig gelagerten Walze.
Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 149 808 (21. II. 03)	Herstellung von zwei- oder mehrschichtigem Linoleum unter Zuführung der einzelnen Schichten ohne Vorpressung zu dem Walzwerk.
L. W. Seeser in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 150 018 (28. V. 02) und Nr. 169 371 (31. V. 04)	Zwei Gewebebahnen werden der Deckmassebahn auf derselben Seite der Walzenpresse zugeführt, event. werden unverwebte Fäden hinterlegt = Linoleum.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
J. Ingleb in Headingley b. Leeds.	D. R.-Patent Nr. 151 [illegible]78 (6. III. 02)	Aus einer Anzahl ununterbruchen fortbewegter Platten bestehender Tisch für Linoleumpressen, bei dem lediglich die erste Platte Antrieb erhält.
H. W. Godfrey in Staines.	D. R.-Patent Nr. 151 862 (15. IV. 02)	Hydraulische Muldenpresse für Linoleum, bei der die Rückkehr der Preßmulden nach erfolgtem ressen durch Ueberlastung der unteren gegenüber der oberen Preßmulde erfolgt.
A. F. Lundenberg in Stockholm.	D. R.-Patent Nr. 154 121 (22. I. 03)	Linoleummasse wird zwecks Herstellung von Teppichen unter starkem Umrühren und Erhitzen bis auf 60° zerkleinert.
A. E. Friedrich in Berlin.	D. R.-Patent Nr. 154 813 (13. XII. 02)	Vorrichtung zum Auftragen von Linoleummasse auf Gewebe, bestehend aus einem umlaufenden Siebzylinder.
E. Traeber in Groß-Zschachwitz b. Dresden.	D. R.-Patent Nr 158 031 (21. II. 04)	Die die Schablonen bildenden Figuren für durchgemusterten Linoleum werden einzeln hergestellt und auf einem gespannten feinem Drahtgeflecht oder Stahlbändchen befestigt.
Rhein. Linoleumwerke Bedburg, Akt.-Ges.	D. R.-Patent Nr. 164 503 (9. III. 04)	Füllvorrichtung für Schablonen für durchgemustertes Linoleum mit Trichtermündung über einem ständig bewegten Verteilungskasten.
L. W. Seeser in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 169 744 (29. V. 04)	Form für die Handformerei von Linoleummosaik, bestehend aus einem Gerippe, auf dessen Längsleisten die Scheidewände für das Muster gesteckt werden.
L. W. Seeser in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 170 174 (23. VII. 04)	Der Preßvorrichtung werden mehrere übereinanderliegende Deckmasseschichten zugeführt, die von zwei Gewebebahnen eingeschlossen und durch je eine Bahn getrennt sind = Presse für Linoleumbahnen.
P. Blaubach in Bremen.	D. R.-Patent Nr. 184 037 (23. VIII. 05)	Vorrichtung zum Füllen der zur Herstellung durchgemusterten Linoleums benutzten Auftragevorrichtung, bestehend in in einem Rahmen angeordneten geraden und gekrümmten Streichblechen mit darüber an federnden Armen befestigtem Schüttelsieb mit Leitblechen.
Rheinische Linoleumwerke Bedburg, Akt.-Ges. in Bedburg und W. Croon in Rheydt.	D. R.-Patent Nr. 199 872 (19. VII. 06)	Hydraulische Presse für Linoleum, bei der ein dem halben Preßdruck entsprechendes Akkumulatorgewicht beim Sinken seine lebendige Kraft auf die Presse und das Preßgut überträgt.
John Wright in Glasgow.	D. R.-Patent Nr. 211 310 (16. IV. 08)	Plattenpresse für Linoleum, bei der die Preßplatten, die aneinander hängen, durch Walzen zusammengepreßt und mit dem dazwischen gepreßten Linoleum vorwärts bewegt
		werden und eine besondere Einrichtung zur Rückbewegung angeordnet ist.
Kunst-Plastik-Gesellschaft m. b. H. in Frankfurt a. M., Zweigniederlassung in Offenbach a. M	D. R.-Patent Nr. 222 329 (25. III. 09)	Prägekörper zum Aufbringen von Hoch- oder Tiefprägemustern auf Linoleumbahnen, bestehend aus einer Walze oder Platte aus miteinander verspannten, auf der Oberfläche das Prägemuster aufweisenden Holzschichten.
Dr. S. von Kapff in Aachen.	R.-Patent Nr. 233 379 (24. VII. 10)	Vorrichtung zum Trocknen von Stoffbahnen, gekennzeichnet durch einen unten mit Ein- und Ausführungsschlitz, und oben mit einem Abzug versehenen, heizbaren, erst schräg nach oben, dann in einem Winkel nach unten laufenden Kasten.
Rheinische Linoleumwerke Bedburg, A.-G. in Bedburg.	D. R.-Patent Nr. 234 087 (6. VI. 09)	Flachpresse für Linoleum, bei der die Preßplatten mit federnden Rändern versehen sind.
Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 258 787 (8. X. 10)	Mechanisch betriebene Durchziehvorrichtung für das Unterlagsgewebe mit darauf mustergemäß aufgetragener loser Linoleumdeckmasse an Inlaidlinoleumpressen, bei der der Motor zum Antrieb der Durchziehvorrichtung durch einen nach Bedarf einstellbaren Zeitschalter über einen Selbstanlasser eingeschaltet und mittels eines, vom Motor betriebenen und durch ein Geschwindigkeitswechselgetriebe einstellbaren Unterbrechers wieder abgestellt wird, so daß der Vorschub des vorbereiteten Linoleums zur Presse deren Leistung entsprechend, völlig selbsttätig erfolgt. Ausführungsformen.
Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst.	D. R.-Patent Nr. 259 429 (29. X 11) Zusatz zu Patent Nr. 258 787	Vorstehend beschriebene Durchziehvorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Einschaltung des Antriebsmotors durch ein Schaltwerk bewirkt wird, dessen Schalthebel in einer Stellung die Stromkreise für den Antriebsmotor und einen den Schalthebel in seine andere Lage ziehenden Elektromagneten mit eingeschalteten Vorschubgrenzkontakt und in der anderen Stellung die Stromkreise für einen den Schalthebel in seine erste Lage ziehenden Elektromagneten und einen mit Vorschaltwiderstand versehenen Hilfsmotor zum Antrieb einer umlaufenden, im Stromkreis dieses letzteren Magneten enthaltenen Schaltwalze schließt. Ausführungsformen dieser Vorrichtung.

Referate.

Paul Weyrich, Ueber einen bei Kunstseide durch „Säurefraß" entstehenden Fehler und seine Verhütung. Beim Färben von Kunstseide muß man leider nur zu oft die Wahrnehmung machen, daß gewisse Farben, nachdem sie zum Trocknen ausgeschleudert oder schon getrocknet sind, blasse oder im Farbton veränderte Flecken aufweisen. Vom Färber werden solche Färbungen als „abgefressen" bezeichnet, sehr gefürchtet, denn ihm sind die Ursachen dieser Fleckbildung unbekannt, und er steht ihnen deshalb machtlos gegenüber.

In neuerer Zeit ist nun verschiedentlich über einen Fehler der Kunstseide berichtet worden,[1]) der darin besteht, daß unter gewissen Bedingungen bei Nitrokunstseiden glanzlose und morsche Stellen entstehen. Heermann hat die Ursache dieses Fehlers in dem Vorhandensein labiler Schwefelsäurezelluloseester in den Nitroseiden nachgewiesen. Diese Ester, die sich beim Nitrierungsprozeß bilden, neigen stark zu autokatalytischer Zersetzung unter Abspaltung von Schwefelsäure, die zunächst den Faden blind und nach längerer Einwirkungsdauer morsch macht.

Es lag nun die Vermutung sehr nahe, daß auch das Abfressen der Farben auf die Zersetzung dieser labilen Schwefelsäureverbindungen zurückzuführen sei, denn es sind nur Nitrokunstseiden, die die Erscheinung des Abfressens zeigen; bei Glanzstoff und Viskose ist dies noch nicht beobachtet worden. Versuche, die mit fleckigen, aus größeren Nitroseidenpartien entnommenen Strängen ausgeführt wurden, bestätigen diese Annahme voll und ganz. Die im Farbton veränderten Flecken zeigten, je nach dem Grade der Veränderung mehr oder weniger deutliche Barytfällung in den Auszügen, während die unversehrt gebliebenen Stellen nur kaum erkennbare Trübungen ergaben.

Zur Vermeidung des mit Recht so gefürchteten „Abfressens" gilt es nun, die Schwefelsäure im Entstehungszustande sofort unschädlich zu machen, zu neutralisieren. Dies geschieht am besten durch Einverleibung von Salzen schwacher Säuren, wie essigsaures, milchsaures, ameisensaures Natron, Borax usw. in die Faser, was dadurch erreicht wird, daß man dem letzten Bad, welches die Kunstseidenfärbung passiert, 8 bis 12% eines dieser Salze zusetzt, oder nach dem Färben die Kunstseide stockweise durch eine entsprechend starke Lösung zieht, darauf nicht allzu stark ausschleudert und trocknet. Das Salz muß mit aufgetrocknet werden, damit sich die eventuell entstehende Schwefelsäure neutralisieren kann. Die Farben leiden darunter nicht, besonders wenn man die schwach alkalische Reaktion der Salze durch etwas Essigsäure aufhebt. Glanz und Griff der Seide werden ebenfalls nicht beeinträchtigt. Durch die oben angeführte Behandlung der Nitrokunstseidenfärbungen mit den Salzen dürften abgefressene Farben, die dem Färber früher viel Verdruß bereiteten und ihm die ganze Arbeit verleiden konnten, für immer verschwunden sein.

Aber auch die Gefahr des Blind- und Morschwerdens der Nitroseiden wird durch die Behandlung der Seide mit einem der genannten Salze ganz bedeutend herabgemindert, was ich nach der von Stadlinger[2]) und Heermann[3]) vorgeschlagenen Stabilitätsprobe feststellen konnte. Von den untersuchten Seiden, die alle verschiedenen Fabriken und größeren Färbepartien entstammten, wurden zunächst nach dem Färben Proben ohne Schutzsalze kalt getrocknet und auf Festigkeit sowie Dehnbarkeit geprüft. Dann wurde je eine Probe mit und ohne essigsaures Natron eine Stunde auf 135 bis 140° C. erhitzt. Damit die Seide die gewöhnliche Luftfeuchtigkeit wieder aufnehme, wurde sie 24 Stunden lang hängen gelassen und dann wieder auf Festigkeit und Dehnbarkeit geprüft.

Die Versuche ergeben deutlich, wie groß der schützende Einfluß des essigsauren Natrons auf die Stabilität der Kunstseide ist. Die sich abspaltende Schwefelsäure wird sofort neutralisiert, was die Nichtveränderung der säureempfindlichen Färbungen sowie eine nur sehr geringe Abnahme der Festigkeit und Dehnbarkeit beweist. Dem Färber ist somit eine wirksame Waffe im Kampf gegen den verborgenen Feind in Gestalt der oben genannten Salze geboten. Er braucht nur eins derselben (essigsaures Natron gibt die besten Resultate) dem letzten Bade zuzusetzen, worauf die abgefressenen Farben gänzlich verschwunden sein dürften. Um aber völlig sicher zu gehen, muß alle Nitrokunstseide mit einem dieser Schutzsalze im letzten Bade behandelt werden, denn so weit sind die Nitrokunstseidenfabriken scheinbar noch nicht, daß sie von zersetzlichen Schwefelsäureverbindungen vollständig freie Seide in den Handel bringen können, denn auch bei den besten Fabrikaten werden noch ab und zu abgefressene Farben beobachtet.

Durch die Behandlung mit den vor Säurefraß schützenden Salzen dürften den Nitrokunstseiden wieder alle Verwendungsgebiete offen stehen. Selbst die Fabrikation der Kunstseidenluftspitzen, für die der in den Nitroseiden schlummernde Keim der Zerstörung am verhängnisvollsten werden konnte, kann man jetzt, unbekümmert um die Gegenwart der labilen Schwefelsäureverbindungen, die doch sonst so vorzüglichen Nitroseiden weiter verbrauchen, wenn eben die Seide durch eins der Salze geschützt ist.

Trotzdem wird es aber eine Hauptaufgabe der Kunstseidenerzeuger bleiben, möglichst von zersetzlichen Schwefelsäureverbindungen freie Fabrikate auf den Markt zu bringen. Dies wäre vielleicht zu ermöglichen, wenn die Kunstseide mit einem der genannten Salze euf 140° C. erhitzt würde, um dadurch den Zerfeil der labilen Schwefelsäurezelluloseester herbeizuführen, die sich abspaltende Schwefelsäure eber unschädlich zu machen. Versuche, die ich in dieser Richtuung anstellte, ergaben recht günstige Resultate.

	Festigkeit g	Verlust an Festigkeit %	Dehnbarkeit %	Verlust an Dehnbarkeit %
Rohseide	178		10,8	
„ auf 140° C. erhitzt	98	etwe 45	3,3	etwa 69
Mit 5%iger Natriumacetatlösung behandelt und auf 140° C. erhitzt	160	etwa 10	10,0	etwa 7
Die mit Natriumacetat auf 140° C. erhitzte Seide gründlich mit Wasser ausgewaschen, je eine Probe kalt getrocknet	157	etwe 11	10,5	etwa 2,8
Wieder euf 140° C. erhitzt	154	etwa 14	10,0	etwa 7

Bei der mit essigsaurem Natron auf 140° C. erhitzten, dann gut ausgespülten und kalt getrockneten Seide het sich die Festigkeit nicht verändert, während die Dehnbarkeit wieder augenommen hat. Bei der ohne Zusetz von Schutzsalzen wieder eine Stunde auf 140° C. erhitzten Probe sind keine nennenswerten Verluste eingetreten. Im heißen, wässerigen Auszug dieser zweimal auf 140° C. erhitzten Seide ist nur äußerst schwache Fällung mit Baryumchlorid entstanden, ein Beweis, daß die labilen Schwefelsäureester schon nach dem ersten Erhitzen zerfallen sind. Nach Kochen mit verdünnter Salzsäure wurde kräftige Sulfatreaktion erhalten, was wieder Beweis dafür ist, daß nicht alle Schwefelsäureverbindungen der Selbstzersetzung anheimfallen und zur Schädigung der Faser beitragen. —s.

Einiges über Gummilösungen. (Gummizeitg. **28**, S. 374—377, 1913.)

Ueber Herstellung und Eigenschaften von Gummilösungen für die verschiedenen Verwendungszwecke. Ki

Einiges über die Spreadingmaschine. (Gummizeitg. **28**, S. 462, 1913.)

Es werden Angaben gemacht, wie die zum Gummieren von Stoffen dienende Spreadingmaschine in ihren Einrichtungen beschaffen sein soll. Ki.

F. Ahrens. Ein Beitrag zur Kenntnis der Vulkanisation des Kautschuks. (Gummizeitg. **28**, S. 490—491, 1913.)

Nach Ansicht des Verfassers sollte man im Zusammenhange mit kolloiden Stoffen auf die Anwendung des Begriffes der Adsorption ganz verzichten. Nach seinen Darlegungen kann der Kautschuk nicht als Adsorbens gelten, sondern er ist nur bei erhöhter Temperatur befähigt, Schwefel, Sauerstoff und die Halogene zu lösen und letztere zum Eingehen einer chemischen Reaktion geeignet zu machen. Trotzdem die Einleitung der chemischen Reaktion durch vorheriges Lösen gegeben ist, dauert die Vollendung der Reaktion in Anbetracht der Eigenschaften der Kolloide sehr lange. Die verschiedenen Uebergangsfarben von hellrot zu braun einer in der Vulkanisation befindlichen Mischung von Kautschuk-Antimonpentasulfid zeigen deutlich das langsame Vorwärtsschreiten. Das Antimonpentasulfid wird in Ermangelung von Schwefel zur Vulkanisation des Kautschuks herangezogen und immer mehr reduziert, bis die niedrigsten Schwefelungsstufen, die dunkle und braune Farbe besitzen, erreicht sind. Ist dagegen genügend freier Schwefel in der Mischung vorhanden, so bleibt die rote Farbe des Antimonpentasulfids bestehen. Daß nicht allein Schwefel vom Kautschuk chemisch gebunden wird, sondern auch Sauerstoff zur Veränderung des physikalischen Zustandes mit beizutragen vermag, geht aus der Tatsache hervor, daß stark bleiglättehaltige Mischungen sehr schnell vulkanisieren und dabei durch Umsetzung der Bleiglätte mit Schwefel schwarzes Bleisulfid entsteht, das dem Kautschuk eine sehr dunkle Färbung verleiht. Hierbei wird aber eine dem aufgenommenen Schwefel äquivalente Menge Sauerstoff in Freiheit gesetzt. Dieser Sauerstoff wird an Stelle von Schwefel an Kautschuk gebunden, was eine der größeren Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs entsprechende Vulkanisationsbeschleunigung zur Folge hat. Dieselbe Wirkung zeigen andere Sauerstoffüberträger wie Zinkoxyd bei der Heißvulkanisation und die Halogene bei der Kaltvulkanisation. Das Ausblühen des Schwefels an einwandfrei vulkanisierten Gummiwaren beweist, daß ein Lösungsprodukt neben einem Reaktionsprodukt zu bestehen vermag. Vielfach wurde in der Praxis ein Zurückgehen der Vulkanisation beobachtet, d. h. das

[1]) Culp: Ueber fehlerhafte Kunstseide. Färberzeitung 1910, S. 141. — Heermann: Kgl. Material-Prüfungsamt 1910, Heft 10; ebenda 1912, Heft 8. — Stadlinger: Schadhafte Kunstseide Luftspitzen, Kunststoffe 1912, S. 281; Beiträge zur Kenntnis der Nitroseiden, Kunststoffe 1912, S. 401 und 427. — Heermann: Der „Säurefraß" bei Nitrokunstseiden und die Stabilitätsprobe. Färber-Zeitung 1913, S. 6.

[2]) a. a. O.

[3]) Färber-Zeitung 1913, S. 6.

Abhandenkommen der dem vulkanisierten Kautschuk eigenen physikalischen Eigenschaften. Der betreffende Kautschuk stand auf sehr niedriger Kulturstufe, hatte also noch ein sehr mangelhaft ausgebildetes kolloides Gefüge. Eine frisch vulkanisierte Probe wurde neben einer mehrere Monate alten gleichzeitig in Arbeit genommen und der Gehalt des Gesamtschwefels neben dem gebundenen und freien Schwefel bestimmt. Die frische Probe enthielt etwa 7% freien Schwefel, die alte dagegen 9%. Der chemisch gebundene Schwefel wurde in der frischen zu 5,03%, in der weichgewordenen zu 2,83% bestimmt. Daraus ist zu erkennen, daß die alte Probe den gelösten Schwefel nur sehr wenig festhält und ihn wahrscheinlich als Schwefelwasserstoff eliminiert hat. Der starke Rückgang des gebundenen Schwefels läßt vermuten, daß auch dieser sehr wenig festgehalten wurde im Gegensatz zu dem Vulkanisationsschwefel der gesunden Ware. Bei Kautschuksorten von hoher Kulturstufe, wie Wildpara, wird der Vulkanisationsschwefel außerordentlich festgehalten und auch durch Alterungserscheinungen wird das Verhältnis von freiem zu gebundenem Schwefel nicht geändert. Ki.

A. Weber. Einiges über Hartgummistaub. (Gummizeitg. 28, S. 492–494, 1913.)

W. Greiner. Die Fabrikation der mit Asbest und Gummi abgedichteten Metallschläuche. (Gummizeitg. 28, S. 561–562, 1914.)

M. Pontio. Ueber die direkte Methode der Bestimmung der Kautschuksubstanz im Rohkautschuk nach Marquis und Heim. (Gummizeitg. 28, S. 563, 1913.)

Marquis und Heim bestimmen den Kautschukgehalt eines Rohgummis, indem sie eine Chloroformlösung bei Gegenwart eines Fällungsmittels wie Alkohol mit konzentrierter Schwefelsäure versetzen. Hierbei scheidet sich der Kautschukkohlenwasserstoff quantitativ aus. M. Pontio wendet gegen dieses Verfahren ein, daß es genau denselben Fehler in sich birgt, der allen Verfahren, die auf der Lösung des Kautschuks in Lösungsmitteln mit niederem Siedepunkte und nachherigen Ausfällung beruhen, anhaftet, daß nämlich harte Kautschuksorten von derartigen Lösungsmitteln nicht vollkommen gelöst werden, und so ein Teil der Kautschuksubstanz der Bestimmung entzogen wird. Ki.

Utz. Beitrag zur Bestimmung des Gesamtschwefels im Kautschuk. (Gummizeitg. 28, S. 631–632, 1914.)

Nachdem der Verfasser die in der Literatur angegebenen Bestimmungsarten des Gesamtschwefels im Kautschuk besprochen hat, berichtet er über vergleichende Versuche nach dem Verfahren von Frank und Marckwald (Oxydation mit Salpetersäure und Schmelzen der Oxydationsprodukte mit Soda-Salpetergemisch) und demjenigen nach Kaye und Sharp (Umsetzung mit einem Gemisch von Zinkoxyd und Kaliumnitrat in der Hitze). Verfasser hält die letztere Methode für die Praxis zur Bestimmung des Gesamtschwefels in vulkanisierten Kautschukwaren für hinreichend genau. Ki.

Ueber Brauerschläuche und Flaschenscheiben. (Gummizeitg. 28, S. 635, 1914.)

Das Spritzen der Gasschläuche und Profilgummiartikel. (Gummizeitg. 28, S. 711–713, 1914.)

Die Fabrikation der Gasschläuche mit Gelatineschicht. (Gummizeitg. 28, S. 752–753, 1913.)

F. Kirchhof. Zur Kenntnis der Additionsreaktionen des Kautschuks. Ein Beitrag zu dessen Konstitutionsaufklärung, sowie Versuch einer Theorie der Vulkanisation. (Kolloid-Zeitschr. 14, S. 35–43, 1914.)

Zur Verfolgung der Additionsreaktionen wurde extrahierter Kautschuk in Form dünner Films (ca 0,01 mm) auf der Innenseite eines Kolbens gebracht und mit den zu addierenden Stoffen in gasförmigem Zustande zur Reaktion gebracht. Der Kolben wurde vorher und nach erfolgter Additionsreaktion und Entfernen des überschüssigen Gases nach bestimmter Einwirkungsdauer gewogen. Bei der Einwirkung von Chlorschwefel zeigte es sich, daß die der Weberschen Verbindung $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$ entsprechende Zusammensetzung in keinem Falle erreicht wurde, während die Zusammensetzung der Verbindung $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ von Hinrichsen und Kindscher überschritten war. Bei der Einwirkung von Brom bei gewöhnlicher Temperatur wurden Werte erhalten, die einem Dibromid des Kautschuks entsprachen. Dies gab beim Erwärmen auf dem Wasserbade Bromwasserstoff ab und zeigte dann eine Zusammensetzung, die einem Monobromid entsprach. Bei der Einwirkung von Brom bei einer Temperatur von 80° wurden Zahlen erhalten, die auf ein Monobromid hindeuten. Bei Oxydationsversuchen mit Sauerstoff, die in gleicher Weise ausgeführt wurden, verhielten sich die zwei untersuchten Kautschuksorten stark verschieden. Ferner wurden die Viskositätsveränderungen bei der Additionsreaktion Kautschuk-Chlorschwefel und Kautschuk-Sauerstoff in Lösungsmitteln verfolgt. Im Gegensatz zur Einwirkung des Chlorschwefels bewirkte diejenige des Sauerstoffs keine meßbare Viskositätsveränderung. Im Anschluß an seine Versuche entwickelt der Verfasser Theorien, die sich mit den Additionsreaktionen und der Konstitution des Kautschuks befassen. Ki.

H. P. Stevens. Der Einfluß der stickstoffhaltigen und harzigen Bestandteile auf die Vulkanisierungsfähigkeit von Kautschuk. (Kolloid-Zeitschr. 14, S. 91–96, 1914.)

Wie der Verfasser in seinen früheren Arbeiten feststellen konnte, spielen die stickstoffhaltigen Bestandteile eines Kautschuks bei der Vulkanisation die Rolle eines Schwefelüberträgers. Durch Entfernung dieser Anteile aus dem Kautschuk wird seine Vulkanisationsfähigkeit stark herabgemindert. Ferner konnte er nachweisen, daß die Vulkanisationsfähigkeit des von den stickstoffhaltigen Bestandteilen befreiten Kautschuks durch künstliche Zuführung von Pepton, Kasein und selbst von Stärke wieder erhöht werden konnte. Außerdem stellte er fest, daß entharzter Kautschuk nach der Vulkanisation viel schneller seine guten Eigenschaften einbüßte als normaler. H. P. Stevens stellte nun von neuem Versuche nach diesen Richtungen hin an, die die Ergebnisse seiner früheren Arbeiten bestätigen. Ki.

H. Hodgson. Vergleichende Versuche mit Methoden zur Schwefelbestimmung in Kautschuk. (India Rubber Journ. 47, S. 315–316, 1914).

Die Analyse von 50%igen Heveakautschukmischungen für Isolationszwecke. (India Rubber Journ. 47, S. 173 u. f., 1914.)

Eingehende Angaben über die Analysenverfahren, die von den Fabrikanten und Verbrauchern Amerikas für Heveakautschukmischungen für Isolierzwecke vereinbart worden sind. Ki.

Bücher-Besprechungen.

Der Sachverständige vor Gericht. Vortrag, gehalten im Verein der ständig beeid. gerichtlichen Sachverständigen in Wien von Dozent Dr. **Richard Schwarz**, techn. Konsulent und Sachverständiger. — Wien 1914. — Verlag des Vereins.

In dieser Broschüre beschäftigt sich Autor zunächst mit der Frage, wer sachverständig ist und welche Anforderungen an einen Sachverständigen gestellt werden müssen; der zweite Teil zeigt an einigen Beispielen aus der Praxis, wie der Sachverständige arbeitet und der dritte Abschnitt soll die Schwierigkeiten charakterisieren, die sich bei der Berufung eines Sachverständigen und bei der Abgabe seines Gutachtens ergeben. Zum Schluß wird auf die Frage der Gebührenbemessung eingegangen. An einem konkreten Falle wird gezeigt, daß die Gerichte bei Festsetzung der Gebühren auch auf den Wert des Streitgegenstandes Rücksicht nehmen, während Autor die Meinung vertritt, daß es für den Sachverständigen ganz gleichgültig sein müsse, um welchen Betrag gestritten wird, daß für ihn vielmehr nur die aufgewandte Mühe in Betracht kommt. — Vielleicht dürfte es richtig sein, beide Gesichtspunkte zu vereinigen. Auch der Arzt wird im allgemeinen die Kosten einer Operation nach der Schwierigkeit derselben und nach seinem, den Vorstudien und der Stellung entsprechenden Tarif berechnen; er wird aber, wenn das Objekt ein sehr reicher Mann ist, im allgemeinen mehr berechnen als beim gewöhnlichen Sterblichen und andrerseits sich mit einem bescheidenen Honorar begnügen, wenn der Patient sehr wenig bemittelt ist. — Vielleicht lassen sich für den Sachverständigen ähnliche Grundsätze aufstellen: als Normalhonorar ein der aufgewandten Arbeit entsprechender Betrag, der ja nach dem Wert des Streitobjekts nach oben oder unten modifiziert werden kann. Zu bedenken ist dabei aber, daß der bei Gericht angegebene Wert sehr oft nicht dem wirklichen entspricht: es kann bei Lieferungsaufträgen in Höhe von hunderttausenden Mark eine Lieferung im Wert von wenigen Tausend beanstandet werden und Gegenstand des Prozesses bilden; die Entscheidung ist aber meistens nicht nur für die eine Lieferung, sondern für den ganzen Auftrag oder einen größeren Teil derselben maßgebend. —s.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch. (Patentklasse 8).

D. R.-Patent Nr. 275463 vom 18. V. 1913. Paul Braun in Berlin-Schöneberg: Verfahren zur Herstellung eines Ledersatzes. Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung einer Masse, die als Ersatz für Leder, insbesondere Kern- und Sohlenleder, dienen kann. Man bereitet zunächst auf folgende Weise zwei getrennte Mischungen: a) Man mengt 100 (Gewichts-) Teile Zelluloidkitt (Auflösung von Zelluloidabfällen in Amylazetat) mit 5 Teilen flüssigen oder gelösten Kautschukes und 10 Teilen Fischtran oder Glyzerin und knetet oder rührt die Masse so lange, bis sie etwa die Konsistenz von Glaserkitt angenommen hat. Die Masse wird dann innig mit 31,5 Teilen Metallfeilspänen (Eisen, Stahl, Aluminium o. dgl.) vermischt. b) 100 Teile Dextrin oder Balata oder ein ähnliches Bindemittel werden mit 10 Teilen Altgummipulver, 10 Teilen tierischer Sehnenwolle und 10 Teilen gepulverten Lederabfällen zu einem dickflüssigen Brei angerührt. Die beiden Massen, die vorteilhaft lederartig gefärbt werden, knetet man zu einem steifen Kitt zusammen. Dieser erstarrt zu einer elastischen Masse, die das beste Sohlenleder weit an Haltbarkeit und Festigkeit übertrifft. Um einen möglichst vollkommenen Ersatz für Sohlenleder herzustellen, verfährt man am besten wie folgt: Man nimmt zwei wertlose dünne Felle von Kaninchen, Hammel, Ziege o. dgl., befreit sie von Haaren und imprägniert sie zunächst mit einem Harz, einer Harzlösung, Teer oder einem anderen wasserabstoßenden Mittel. Die Felle werden dadurch wasserdicht, zugleich werden die Poren dehnbarer und die Felle im ganzen elastischer, wodurch die innige Verbindung der Felle mit der vorher

geschriebenen Masse wesentlich gefördert wird. Man nimmt jetzt eine Form, die der Größe der beiden Felle entspricht, legt das eine Fell mit der glatten Seite nach unten hinein und breitet die oben beschriebene, aus a) und b) gemischte Masse darauf aus, und zwar ungefähr in der Dicke, die man dem künstlichen Leder zu geben wünscht. Auf die Masse deckt man das zweite Fell, mit glatter Seite ebenfalls nach unten, also mit der rauhen nach außen, und unterwirft nun das Ganze einem Druck von etwa 100 kg/qcm, worauf man trocknet oder erstarren läßt. Auf diese Weise erhält man ein Erzeugnis, das genau das Aussehen von echtem Leder hat, aber dieses an Haltbarkeit und Festigkeit bei weitem übertrifft. K.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-Patent Nr. 274875 vom 19. I. 1913. Louis Collardon in Hanwell, Engl.: Verfahren zur Herstellung von harzartigen Arsen, bezw. Quecksilber in fester Bindung enthaltenden Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. Mischungen von Phenolen und Formaldehyd oder Paraformaldehyd und Arsensäure oder Salzen des Arsens bezw. Quecksilbersalzen in wässeriger Lösung werden mit oder ohne Zusatz geringer Mengen schwefliger Säure als Katalysator so lange erhitzt, bis ein in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln für Harze vollständig lösliches Produkt entsteht. Dieses Produkt kann infolge seiner stark giftigen Eigenschaften gegenüber Seeorganismen als Lack oder als Zusatz zu Schiffsanstrichen Verwendung finden. K.

D. R.-Patent Nr. 274971 vom 19. X. 1913. Hans Reisert in Cöln a. Rh.: Verfahren zur Verhinderung der Holzölgerinnung beim Erhitzen. Man setzt dem Holzöl Halogene oder solche Verbindungen und Gemische, die leicht Halogen abzugeben vermögen, entweder in Substanz oder in Lösung zu. K.

Französisches Patent Nr. 466768. Laurits Petersen-Hvild: Verfahren, um gefärbtes, imprägniertes Holz bei hoher Temperatur zu behandeln und unter Verhinderung der Zerstörung des Holzes herzustellen. Man läßt Ammoniak, Gas vor oder während dem Erhitzen auf das Holz einwirken, worauf man die gebildeten Ammonsalze mit Aetznatronlösung zersetzt, damit das Ammoniak von neuem in das Holz eindringen kann. K.

Französisches Patent Nr. 467045. Philippe Jules Contant und Jean Félix Perrot. Neues Verfahren zum leichten Lösen von Kohlehydraten, Eiweißstoffen, Horn, Knochen usw. durch die Alkaliderivate der Phenole und die Alkaliazetate allein oder gemischt. Man löse Stärke, Dextrin, Kasein, Horn, Knochen in einer 10prozentigen Alkaliphenolat- oder -azetatlösung und fällt dann mit einer Säure und einem Aluminiumsalz und mischt, trocknet und pulverisiert dann den Niederschlag. Dieser kann dann in einer Ameisen- oder Milchsäurelösung gelöst oder einem anderen gewöhnlichen Kaseinlösungsmittel gelöst und die Lösung zur Herstellung von plastischen Massen, Appreturen, Lacken usw. Verwendung finden. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

Britisches Patent Nr. 418/1914. Thomas Henry Cruse in Flintshire und James Henry Briscoe in Stockport (Chester): Lösung zum Widerstandsfähigmachen der inneren Reifen von Luftschläuchen (Pneumatik) gegen Verletzung. Die Lösung besteht aus (weißem) Dextrin, Soda und Wasser. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 64732. Ludwig Schön in Wien: Verfahren zur Herstellung einer wärmeisolierenden Masse. Ein Gemenge von Magnesiumkarbonat als der Menge nach überwiegendem Bestandteil mit etwa gleichen Teilen Seide, die zweckmäßig mit Ammonkarbonat oder dgl. imprägniert ist, Asbestfasern (eventuell Glaswolle) und etwas Leimpulver wird mit Wasser teigig angemacht, der Leim eventuell gehärtet und endlich wird die Masse mit einem wasserdichten Ueberzug aus Firnis und dgl. versehen. K.

Amerikanisches Patent Nr 1091725. Lawrence E. Barringer in Schenectady (New-York) [General Electric Gompany]: Isoliermasse. Man mischt (70—85 Teile) Copal, (5—15 Teile) Rizinusöl und (5—20 Teile) Gummiharz. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1091621. Lawrence E. Barringer in Schenectady (New-York) [Electric Company]: Isoliermasse. Die Masse besteht aus einem Phenolformaldehydkondensationsprodukt und Stearinpech, Wollfettpech, Palmpech oder dgl. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1091679. Fred M. Locke in Victor (New-York): Isoliermasse. Die Masse besteht aus einem Silikat (Glas, Porzellan) und Bor oder einer Borverbindung, die zusammen geschmolzen werden. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1091678. Fred M. Loke in Victor (New-York): Isoliermasse. Man verschmilzt ein Silikat des Aluminiums (Feldspat) und eine Borverbindung (Borsäure). K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Britisches Patent Nr. 6387/1913. Dr. Leon Lilienfeld in Wien. Verfahren zur Herstellung plastischer und elastischer Massen, Bänder, Films, Ueberzüge u. dgl. Man wendet Zelluloseester oder deren Umsetzungsprodukte und Derivate allein oder gemischt miteinander und weichmachenden Stoffen oder Füllstoffen und Farbstoffen an. K.

Französisches Patent 466292. A. Pellerin. Verbesserungen in der Herstellung von Fäden aus hydratisierter Zellulose. Es handelt sich um Verbesserungen in den Verfahren der französischen Patente 410776 und 442022, bei denen eine zum nachträglichen Karden und Zwirnen geeignete wirre Fadenmasse erzeugt wird, die auf einem endlosen Transportband aufgenommen wird oder auf Trommeln aufläuft. Um bei diesen Verfahren den Faden nach Belieben zu verfeinern, ihn zu strecken und dadurch ihm höheren Glanz zu geben, wird er gleich nach seiner Bildung einer Streckung

FIG. 1.

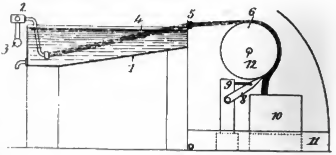
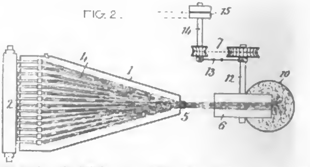


FIG. 2.



unterworfen, die beliebig eingestellt werden kann. Die zur Ausführung des Verfahrens dienende Einrichtung ist auf der Zeichnung in Fig. 1 im Längsschnitt und in Figur 2 in der Aufsicht dargestellt Durch die Leitung 3 wird die Lösung zugeführt; die aus den Spinndüsen austretenden Fäden aus Viskose werden durch das Fällbad in dem Troge 1 hindurchgeführt. Die Fadenmasse 4 gelangt durch den Führer 5 auf die umlaufende Trommel 6, deren Geschwindigkeit durch das Getriebe 7 und das Vorgelege 15 verändert werden kann. Je nach der Geschwindigkeit der Trommel wird die Fadenmasse mehr oder weniger ausgezogen und dadurch in ihrem Glanze verändert. Die Fadenmasse wird durch den Abstreicher 8, der unter der Wirkung der Feder 9 steht, von der Trommel abgenommen und gelangt in das Gefäß 10, in dem sich aus dem Fällbade mitgenommene Fällflüssigkeit ausscheidet. Die ausgeschiedene Flüssigkeit fließt in den Behälter 11 ab. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 274972 vom 16. I. 1914. Dr. Paul Wilhelm Uhlmann in Berlin-Wilmersdorf: Verfahren zum Loslösen, Sprengen und Zerkleinern von harten Massen (Pech, Asphalt, Wachs, Kristallen). Die betreffenden Massen werden unter direkter oder indirekter Anwendung von Gasen (Druckluft) oder Flüssigkeiten (Druckflüssigkeit) unter Druck von der Unterlage bezw. Wandung des sie enthaltenden Gefäßes losgelöst. Dadurch werden die Unterlagen bezw. Gefäße geschont und das Loslösen wird rasch durchgeführt. K.

Britisches Patent Nr. 20118/1913. Robert Bolton Ransford in London (Nederlandsche Gutta-Percha Maatschappij im Haag [Holland.]). Verfahren zur Herstellung von Guttapercha. Die Zweige und Blätter der Guttaperchapflanze werden gemahlen, mit Wasser gemischt, gerührt und auf 70—75° C. erhitzt. K.

Britisches Patent Nr. 4214/1913. John Robinson Mc. Phie und Margaret Elizabeth Mc. Phie in Jesmond, New-castle-on-Tyne. Verfahren zur Herstellung von Kautschukersatzstoffen. Man behandelt Oele, Fette, Glyzerine oder Fettsäuren mit konzentrierter Salpetersäure, löst das entstehende dicke Oel in Alkali, fällt mit Säure und löst usw., bis eine in Alkali unlösliche Masse entsteht. K.

Britisches Patent Nr. 28143/1913. Karl Hummler in Oberursel (Taunus): Apparat zum Einbringen von Füllstoffen in Stiefel- oder Schuhsohlen. Der Apparat besteht aus einem Gehäuse, unter dessen Boden eine gelochte Platte vorgesehen ist, die als Wärmeverteiler dient; unter der Platte ist eine

Gleitplatte und unter dieser ein Bunsenbrenner angeordnet. Ferner ist das Gehäuse durch eine bewegliche Scheidewand in zwei Kammern geteilt. K.

Französisches Patent Nr. 466941. Elie Laplaze. Verarbeitbare Masse. Man mischt Kautschuk, starken Leim, Harz, Fibrin, Schwefel und Bleioxyd. Man schmilzt das Gemisch von Schwefel und Harz und löst es in Benzin. K.

Französisches Patent Nr. 466949. Ernst Krause und Hans Blücher: Verfahren zur Herstellung von Ersatzstoffen für Horn, Ebonit, Corozo, Galalith usw. unter Verwendung von Eiweißstoffen und Zellulosestoffen. Man läßt Aldehyde auf eiweißhaltige Stoffe, nämlich die eiweißhaltigen Rückstände der Fabrikation von Hefeextrakten, denen eventuell inerte Stoffe zugesetzt würden, einwirken. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 64686. Naamloze Vennootschap Chemische Industrie Amsterdam in Amsterdam: Verfahren zur Herstellung eines elastischen kautschukähnlichen Materials. (Zusatz zum Patent Nr. 48997.) See- oder Süßwasserfische werden bei 90° C. mit Wasser extrahiert und in dem Extrakte die Eiweißstoffe mit Schwefel- oder schwefliger Säure quantitativ ausgeschieden. Das von den Eiweißstoffen befreite Filtrat wird mit Barium- oder Kalziumhydrat versetzt, mit Kohlensäure neutralisiert und nach abermaliger Filtration unter Beigabe von Formaldehyd in Vakuum eingedampft. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 64691. Naaml. Venn. Hollandsche Protein Mij. in Amsterdam: Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse für geformte Gebilde. Eiweißstoffe werden mit Oxyzellulose vermengt und das Gemisch wird mit Ammoniak in die plastische Form übergeführt. Die aus dieser Masse gegebenenfalls nach Verdünnung mit Wasser und Fällung mit Säure geformten Gebilde werden bei höherer Temperatur (60—80° C.) getrocknet und die Gebilde vor dem Trocknen gegebenenfalls gehärtet. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 64798. „Portolac" Holzmasse-Ges. m. b. H. in Wien: Verfahren zur Herstellung eines künstlichen Materiales aus Holzabfällen. Ein Teil der in den Holzabfällen enthaltenen Zellulose wird in Viskose umgewandelt, worauf die Viskose nach Wasserzusatz durch zutretende Luft zwecks Ausscheidung gallertartiger Zellulose zerlegt und die Masse einer Pressung unterworfen wird. K

Oesterreichisches Patent Nr. 63966. Wallace Appleton Beatty in New-York: Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse. Nitrozellulose oder andere Zelluloseester (Zelluloseazetat) werden mit einem Ketonphenolkondensationsprodukt (Dioxydiphenyldimethylmethan) vermischt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1090847. Court Karl Friedrich Leo Gross in Christiania. Verfahren zur Herstellung von synthetischem Kautschuk. Man erhitzt Isopren und gelöstes Trioxymethylen in einem geschlossenen Gefäß auf 100 bis 200° C. 1—3 Stunden lang, läßt abkühlen und isoliert den gebildeten Kautschuk. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1088551. Henri Dogny, Victor Henri und Edmond Veil-Picard in Paris. Herstellung von Produkten aus Kautschuk. Man stellt gelochte Kautschukplatten aus Kautschuk her, der unter der Einwirkung von Hitze Gase entwickelnde Stoffe (Karbonate, Hydrochlorate, Karbide) enthält, und vereinigt die Platten. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Neues Kunstseide-Unternehmen. In Paris ist eine Internationale Kunstseide-Industrie-Ges. Gallia mit einem Aktienkapital von 2½ Millionen Francs gegründet worden.

Hanauer Kunstseidefabrik, A.-G., Groß-Auheim. Trotz wiederholter Sanierungen, von denen die letzte erst im vergangenen Jahr durchgeführt worden ist, befindet sich die Gesellschaft in einer sehr ungünstigen Lage. Obwohl im Jahre 1913, als die Gefahr eines Zusammenbruches drohte, es schließlich glückte, ein Moratorium von den Gläubigern zu erlangen und die Großinteressenten zur Hergabe von M. 750 000 in Form von Vorzugsaktien zu veranlassen, wobei die Gläubiger mit 50% abgefunden wurden unter Herabsetzung des Aktienkapitals um M. 1 466 000, hat sich bei dem jetzigen Aktienkapital von M. 1.78 Mill. die Unterbilanz auf M. 1,34 Mill. erhöht. Es zeigte sich, daß die neugeschaffenen Mittel dieser von Anfang an viel zu schwach finanzierten Gesellschaft unzureichend waren, denn M. 500 000 waren zur Begleichung alter Schulden notwendig, M. 150 000 für Beschaffung von Maschinen; restliche M. 100 000 genügten aber nicht für die Aufrechterhaltung des Betriebs. Es ist nun notwendig geworden, neben den regulären Abschreibungen von M. 92 000 außerordentliche Abschreibungen in der Höhe von nicht weniger als M. 977 391 vorzunehmen, um die Vermögensobjekte der Gesellschaft auf den Wert zu setzen, der nach der Meinung der Gesellschaft ihnen bei der Weiterveräußerung der gesamten Anlagen als Kunstseidefabrik zukommen dürfte. Nach den Erfahrungen, welche die Interessenten seither mit dem Unternehmen gemacht haben, bleibt abzuwarten, ob selbst die jetzige Bewertung nicht zu optimistisch ist. Jedenfalls zeigt der Niedergang dieser erst im Jahre 1910 gegründeten Gesellschaft ein solches Tempo, wie es in der Geschichte des deutschen Aktienwesens glücklicherweise nur selten vorkommt. Es wäre daher zu untersuchen, welche besonderen Einflüsse an diesem Vorfall Schuld tragen. (Frankf. Ztg.)

Plauener Kunstseidefabrik, A.-G. Die „Leipziger Zeitung" schreibt: Auswärts ist die Nachricht verbreitet, bei der Plauener Kunstseidefabrik seien größere Arbeiterentlassungen vorgenommen worden und es stehe die völlige Stillegung des Betriebes in nicht zu ferner Zeit bevor. Von unterrichteter Seite wird dazu erklärt, daß jene Angaben nicht den Tatsachen entsprechen; es müßte wohl eine kleinere Zahl von Arbeitern vorübergehend feiern, doch sei dies auf Ursachen zurückzuführen, die mit der Geschäftslage nichts zu tun haben. Für die Spinnerei habe man sogar um die Genehmigung von Ueberstunden nachgesucht. Darüber, ob es möglich sein werde, den gesamten Betrieb auch fernerhin voll aufrecht zu erhalten, könnten freilich feste Zusicherungen nicht gegeben werden. Die allgemeine Geschäftslage in Plauen macht sich in der nachteiligsten Weise auch für den Absatz der von der Kunstseidefabrik hergestellten Erzeugnisse bemerkbar. — Besonders rosig sind nach diesen Angaben die Aussichten für die Weiterentwicklung des Unternehmens leider nicht. Wohl keiner der im Jahre 1910 in Plauen gegründeten sieben Aktien-Unternehmen — zu denen auch die Kunstseidefabrik gehört — ist es bis jetzt vergönnt gewesen, die Hoffnungen und Erwartungen zu erfüllen, die zu ihrer Gründung Anlaß gegeben haben. Gerade jetzt, wo die Hauptindustrie Plauens unter einer Krisis von noch nie dagewesener Dauer zu leiden habe, würde es als Segen empfunden worden sein, wenn die Neugründungen eingeschlagen hätten. Die Generalversammlung vom 22. Juni genehmigte die mit einem Verlust von 240 021 M. abzuschließende Bilanz. Nach Mitteilung der Verwaltung seien zur rentablen Weiterführung des Unternehmens sehr beträchtliche Geldmittel erforderlich, die zurzeit kaum zu beschaffen sein dürften. Der Aufsichtsrat habe deshalb in Erwägung gezogen, den Betrieb einzustellen oder in Liquidation einzutreten. Nach längerer Aussprache beschloß die Generalversammlung einstimmig, von einer Liquidation zunächst noch abzusehen und dem Aufsichtsrat anheimzugeben, für anderweitige Kapitalbeschaffung besorgt zu sein.

Westdeutsche Zelluloid-Werke Lank-Latum, G. m. b. H. in Lank a. Rh. — Gegenstand des Unternehmens ist der Erwerb und Betrieb der zu Lank a. Rh. belegenen, früher der Lanker Zelluloid-Industrie, A.-G., gehörigen Zelluloid-Werke. — Zum Geschäftsführer bestellt ist Ingenieur C. v. Radinger in Berlin-Grunewald.

Deutsche Kunstleder-Akt.-Ges. in Kötitz bei Coswig. Die am 22. Mai abgehaltene außerordentliche Generalversammlung hatte über den in der letzten ordentlichen Generalversammlung zurückgestellten Antrag der Verwaltung auf Erhöhung des Aktienkapitals in veränderter Form (600 000 M. statt 350 000 M.) zu beschließen. Wie der Vorsitzende Geh. Kommerzienrat Arnhold betonte, müsse die Deutsche Kunstleder-Akt.-Ges. zu bedeutenden Vergrößerungen greifen, wenn sie ihre führende Stellung in der Branche beibehalten wolle. Die Ausgaben hierfür würden rund ¾ Mill. Mark betragen und sich mit 542 000 M. auf das laufende Jahr, mit 161 000 M. auf 1915 und mit 40 000 M. auf 1916 verteilen. Weiter sei die Verwertung einer Erfindung in Aussicht genommen, für die später annähernd 600 000 M. zur Verfügung zu stellen sind. Die Erhöhung des Aktienkapitals um 600 000 M. auf 3 Mill. M. wurde darauf von 19 Aktionären (mit 1 714 000 M. Aktienkapital) einstimmig gutgeheißen. Die neuen, für 1914 voll dividendeberechtigten Aktien werden von den Bankhäusern Gebr. Arnhold in Dresden und Hardy & Co. in Berlin unter Ausschluß des gesetzlichen Bezugsrechtes zum Kurse von 124 Proz. übernommen. Ein Teilbetrag von 240 000 M. wird den bisherigen Aktionären im Verhältnis von 10 zu 1 mit 130 Proz. angeboten werden. Die Einführung des gesamten Aktienkapitals von 3 Mill. M. an der Berliner Börse und des neuen Kapitals von 600 000 M. an der Dresdener Börse wird in die Wege geleitet werden.

Aus der Linoleumindustrie. Kürzlich hat eine Versammlung der Deutschen Linoleumkonvention stattgefunden, in welcher neben internen Konventionsangelegenheiten auch über die Preisfrage und ferner über die Verlängerung der Deutschen Linoleumkonvention beraten wurde. Da die Deutsche Linoleumkonvention im vorigen Jahre nur um ein Jahr verlängert wurde, so würde die Konvention, falls ihre Erneuerung inzwischen nicht erfolgt sein sollte, mit dem 31. Dezember d. J. als aufgelöst gelten. Man hat nun, beschlossen schon im Oktober d. J. mit den Erneuerungsverhandlungen zu beginnen, da sie sich immerhin schwierig gestalten werden. Man nimmt allerdings in Kreisen der Linoleumindustrie an, daß es gelingen wird, wieder zu einer Verständigung zu kommen. Die Konvention dürfte dann gleich auf mehrere Jahre verlängert werden. Die Preise wurden in der jüngst abgehaltenen Sitzung der Konvention unverändert belassen. Die Lage in der deutschen Linoleumindustrie läßt, wie wir hören, manches zu wünschen übrig, namentlich erweist sich das Daniederliegen des Baugeschäftes als recht schadenbringend.

Lincrusta, Walton Co. Die bisher in Hannover ansässige Firma, welche sich mit Herstellung und Vertrieb von Lincrusta-Relief-Tapeten beschäftigt, ist nach Berlin verlegt worden.

Finanzielle Resultate leitender britischer Linoleumfirmen. Die Linoleum Manufacturing Company Ltd., die bereits auf ein fünfzigjähriges Bestehen zurückblickt, hatte im abgelaufenen Wirtschaftsjahr einen Rückgang ihres Reingewinnes um beinahe 11 700 £ zu verzeichnen, indem sich dieser auf nur 44 207 £ gegen

auf 55 905 £ im Jahre zuvor stellte. Die Gesellschaft verteilt daher auch eine um 2½ Proz. gekürzte Dividende, nämlich 12½ Proz. gegen 15 Proz für 1912. Auch die Rentabilität der Greenwich Inlaid Linoleum Company Ltd. hat gelitten, wiewohl sie ebenfalls eine namhafte Ausdehnung ihrer Umsätze zu verzeichnen hatte. Sie verteilt, wie 1912, eine Dividende von 12½ Proz gegen 15 Proz. Die Dundee Floorcloth & Linoleum Co Ltd. arbeitete mit einem Reingewinn von 2920 £ und sie verteilt 5 Proz. Vorzugsaktiendividende. Auch sie klagt über die Schwierigkeiten, die ihr die hohen Jutepreise bereitet haben.

Der deutsche Außenhandel mit Kunststoffen im Jahre 1913 und den Vorjahren. (Schluß.)

	Maßstab	1913	1912	1911
Statistische Nummer 509. Linoleum.				
Oesterreich-Ungarn	Dz.	4580	4051	5190
	Wert	—	332	432
Finland	Dz.	6049	6929	5288
	Wert	—	598	438
Rumänien	Dz.	—	440	315
	Wert	—	45	27
Schweden	Dz.	7496	7332	8144
	Wert	—	644	698
Schweiz	Dz.	16 923	18 159	17 316
	Wert	—	1392	1403
Spanien	Dz.	—	280	250
	Wert	—	28	22
Britisch-Südafrika	Dz.	—	220	66
	Wert	—	21	7
Japan	Dz.	—	620	637
	Wert	—	45	49
Argentinien	Dz.	1020	1466	1219
	Wert	—	138	112
Brasilien	Dz.	—	494	163
	Wert	—	45	15
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	6167	6731	6409
	Wert	—	589	512
Chile	Dz.	—	258	255
	Wert	—	23	21
Australischer Bund	Dz.	—	608	376
	Wert	—	55	35
Kanada	Dz.	—	388	173
	Wert	—	36	16
Statistische Nummer 510. Tapeten, Linkrusta usw. aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen.				
Einfuhr im ganzen	Dz.	**10**	**16**	**24**
	Wert	**1**	**1**	**2**
Davon aus:				
Frankreich	Dz.	4	12	14
	Wert	—	1	2
Ausfuhr im ganzen	Dz.	**6246**	**4936**	**5417**
	Wert	**492**	**433**	**450**
Davon nach:				
Belgien	Dz.	—	839	573
	Wert	—	71	49
Frankreich	Dz.	—	430	409
	Wert	—	45	42
Niederlande	Dz.	—	391	491
	Wert	—	37	39
Oesterreich-Ungarn	Dz.	—	182	194
	Wert	—	26	31
Schweiz	Dz.	331	691	734
	Wert	—	75	75
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	2730	1699	2393
	Wert	—	95	135
Künstliches Leder				
Statistische Nummer 554. Künstliches Leder, ganz oder teilweise aus Lederabfällen zusammengesetzt.				
Einfuhr im ganzen	Dz.	**1327**	**997**	**237**
	Wert	**199**	**150**	**28**
Davon aus:				
Frankreich	Dz.	243	26	19
	Wert	—	4	2
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	1079	921	202
	Wert	—	138	24
Ausfuhr im ganzen	Dz.	**210.**	**1822**	**908**
	Wert	**317**	**324**	**152**
Davon nach:				
Belgien	Dz.	—	259	141
	Wert	—	19	7
Dänemark	Dz.	—	64	6
	Wert	—	22	3
Frankreich	Dz.	34	135	52
	Wert	—	53	20
Großbritannien	Dz.	—	47	27
	Wert	—	15	6
Niederlande	Dz.	—	112	88
	Wert	—	12	15
Norwegen	Dz.	—	27	15
	Wert	—	9	5
Oesterreich-Ungarn	Dz.	—	25	41
	Wert	—	9	20
Schweden	Dz.	—	43	8
	Wert	—	18	2
Schweiz	Dz.	407	365	321
	Wert	—	29	24
Argentinien	Dz.	—	111	3
	Wert	—	12	1
Australischer Bund	Dz.	—	9	9
	Wert	—	3	2
Käsestoff (Kasein).				
Statistische Nummer 373. Käsestoff (Kasein) und Zubereitungen aus Käsestoff, nicht zum Genusse.				
Einfuhr im ganzen	Dz.	**66 936**	**61 933**	**53 097**
	Wert	**4016**	**3716**	**3451**
Davon aus:				
Dänemark	Dz.	2360	7265	19 123
	Wert	—	436	1243
Frankreich	Dz.	42 235	30 749	20 742
	Wert	—	1845	1348
Großbritannien	Dz.	—	531	870
	Wert	—	32	57
Niederlande	Dz.	—	261	563
	Wert	—	16	37
Oesterreich-Ungarn	Dz.	—	124	11
	Wert	—	7	1
Rußland	Dz.	1367	5268	4939
	Wert	—	316	322
Schweden	Dz.	1862	4675	2476
	Wert	—	281	161
Argentinien	Dz.	13 215	9239	3600
	Wert	—	554	234
Ausfuhr im ganzen	Dz.	**9781**	**7191**	**12 118**
	Wert	**794**	**678**	**1328**
Davon nach:				
Großbritannien	Dz.	380	1236	971
	Wert	—	164	180
Niederlande	Dz.	—	389	369
	Wert	—	34	38
Italien	Dz.	—	356	223
	Wert	—	30	23
Schweden	Dz.	—	283	117
	Wert	—	25	13
Schweiz	Dz.	—	308	347
	Wert	—	27	36
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	1658	2883	8512
	Wert	—	251	875
Kautschukersatzstoffe.				
Statistische Nummer 98e. Oelkautschuk (Faktis) und andere Kautschukersatzstoffe				
Einfuhr im ganzen	Dz.	**6337**	**7404**	**8647**
	Wert	**634**	**740**	**865**
Davon aus:				
Frankreich	Dz.	4546	5535	6830
	Wert	—	553	684
Großbritannien	Dz.	1212	1526	1443
	Wert	—	153	145
Britisch-Indien	Dz.	—	58	103
	Wert	—	6	10
Ausfuhr im ganzen	Dz.	**4420**	**2188**	**1987**
	Wert	**383**	**189**	**201**
Davon nach:				
Belgien	Dz.	—	215	152
	Wert	—	17	13
Großbritannien	Dz.	—	190	136
	Wert	—	14	11
Oesterreich-Ungarn	Dz.	1823	870	970
	Wert	—	90	100
Schweden	Dz.	—	37	119
	Wert	—	3	8
Japan	Dz.	501	351	175
	Wert	—	22	12

Angesichts der günstigen Ergebnisse des deutschen Außenhandels und eingedenk des Umstandes, daß Deutschland auf den Export angewiesen ist, können wir uns nicht oft genug vor Augen führen, daß die Achtung, die das deutsche Volk auf dem Weltmarkte genießt, und sein politisches und wirtschaftliches Wohlergehen, ab-

hängig ist von dem Grade seiner Kriegsbereitschaft und seiner militärischen Stärke. Alle Opfer, die wir hierfür bringen müssen, kommen uns auf der anderen Seite wieder zugute. Jeder Pfennig, den der einzelne für die Herstellung und Gewährleistung einer steten Kriegsbereitschaft opfert, stellt eine Versicherung gegen den Krieg dar. Die Lasten, die das deutsche Volk aufzubringen hat, um seine Stärke zu entwickeln und auf der Höhe zu erhalten, sind verschwindend klein im Vergleich zu dem, was auf dem Spiele steht. J. B.

Technische Notizen.

Vorschriften über die zur Holzimprägnierung zu verwendenden Kreosolöle (Steinkohlenteeröle)

1. Preußisch-hessische Eisenbahngemeinschaft.

Das Teeröl soll reines Steinkohlenteeröl und so zusammengesetzt sein, daß bei der Destillation von 150 bis 235° höchstens 25 pCt. überdestillieren (Thermometerkugel im Dampf). Sein Gehalt an sauren Bestandteilen (karbolsäurehaltigen Stoffen), die in Natronlauge vom spez. Gewicht 1,15 löslich sind, muß mindestens 6 pCt. betragen.

Das spez. Gewicht bei 15° soll zwischen 1,04 und 1,15 liegen. Das Oel muß bei +40° vollkommen klar sein. Es muß beim Vermischen mit gleichen Raumteilen Benzol (kristallisierbares) klar bleiben, ohne mehr als Spuren ungelöster Körper auszuscheiden. Zwei Tropfen dieser Mischung sowohl als auch des unvermischten Oeles müssen, auf mehrfach zusammengefaltetes Filtrierpapier gegossen, von diesem vollständig aufgesogen werden, ohne mehr als Spuren, d. h. ohne einen deutlichen Flecken ungelöster Stoffe zu hinterlassen.

Der Aufsichtsbeamte hat sich durch Untersuchung von Proben davon zu überzeugen, daß die zur Verwendung kommenden Tränkungsstoffe den vorgeschriebenen Bedingungen entsprechen. Diese Prüfungen erfolgen nach Maßgabe der hierfür gegebenen besonderen Vorschriften. Den Ort der Probeentnahme zu wählen, bleibt den Aufsichtsbeamten überlassen. Nicht vorschriftsmäßig befundene Tränkungsstoffe sind von der Verwendung auszuschließen. Entstehen bei der Prüfung Zweifel über die Güte der Verwendungsstoffe, so hat der Aufsichtsbeamte schleunigst die Entscheidung durch die Chemische Versuchsanstalt in Berlin herbeizuführen. Keinesfalls dürfen Tränkungsstoffe eher verwendet werden, als bis unzweifelhaft festgestellt ist, daß sie den Bedingungen entsprechen. Von den untersuchten Proben hat der Aufsichtsbeamte je $^1/_2$ l sechs Monate lang aufzubewahren.

2. Vorschriften der American Railway Engineering and Maintenance of Way Association vom Januar 1909.

Das Teeröl soll von Steinkohlenteer gewonnen sein und keine andersartigen Oele enthalten. Es soll bei 38° vollständig flüssig sein, keine festen Stoffe enthalten und ein spezifisches Gewicht von mindestens 1,03 haben. Bei der Destillation sollen

bis 200° nichts
„ 210° nicht mehr als 5 pCt.
„ 235° nicht mehr als 25 pCt.

übergehen. Der Rückstand über 335° soll 5 pCt., der Wassergehalt 3 pCt., der Gehalt an Naphthalin 30 pCt. und der an Teersäure 10 pCt. nicht übersteigen.

3. National Electric Light Association.

Die National Electric Light Association, welche den größten Teil der elektrischen Kraft- und Lichtgesellschaften Nordamerikas umfaßt, bestimmt:

1. Das Oel soll ein spezifisches Gewicht von mindestens 1,03 und höchstens 1,08 bei 38° haben. Wenn das Gewicht bei höherer Temperatur gemessen wird, so ist für jeden Temperaturgrad eine Korrektur von 0,0008 einzuführen. Das Oel soll in heißem Benzin höchstens 1 pCt. unlöslichen Rückstand geben. Der Wassergehalt darf nicht höher als 2 pCt. sein. Das Oel muß mit absolutem Alkohol zu gleichen Teilen mischbar sein. Die Teersäuren dürfen nicht mehr als 8 pCt. betragen. Bei der Probedestillation dürfen

bis 205° höchstens 5 pCt.,
„ 235° „ 35 „
„ 315° „ 80 „

überdestillieren. Der Koksrückstand darf 2 pCt. nicht übersteigen. Das Destillat zwischen 205° und 235° soll beim Abkühlen auf 50° Naphthalin ausscheiden.

4. Forstverwaltung der Vereinigten Staaten.

Das Teeröl darf nicht mehr wie 3 pCt. Wasser enthalten, das spezifische Gewicht bei 60° soll mindestens 1,04 sein. Es sollen überdestillieren:

bis 295° nicht mehr als 5 pCt.
„ 205° „ „ „ 40 „ nicht weniger als 5 pCt.
„ 250° „ „ „ 50 „ „ „ „ 15 „
„ 295° „ „ „ 65 „ „ „ „ 30 „
bei 355° soll der Rückstand weich sein.

5. General-Postverwaltung von Großbritannien.

Das Oel soll bei 38° vollständig flüssig sein, es dürfen nicht mehr als 2 pCt. unter 100° flüchtige Anteile darin sein, der Rückstand bei Destillation über 316° soll nicht mehr als 35 pCt. und nicht weniger als 25 pCt. betragen. Der Gehalt an Naphthalin soll zwischen 15 und 25 pCt. liegen, der Gehalt an Phenolen darf höchstens 5 pCt. sein.

6. Oesterreichische Postverwaltung.

Das zur Imprägnierung verwendete Teeröl darf nur aus Steinkohlenteeröl gewonnen sein. Es muß bei der Temperatur von 30 dünnflüssig und frei von ungelösten Stoffen sein, so daß es in ein lufttrockenes Hirnholz rasch eindringt, ohne andere als ölige Bestandteile zu hinterlassen. Bei der Destillation des Teeröls dürfen bis 150° höchstens 3 pCt., bis 200° höchstens 7 pCt. und bis 235° höchstens 40 pCt. übergehen; bis 300° sollen mindestens 60 pCt. des Oeles übergegangen sein.

An sauren Bestandteilen, die in Natronlauge vom Raumeinheitsgewicht 1,15 löslich sind, muß das Teeröl mindestens 6 pCt. besitzen. Das Raumeinheitsgewicht des Teeröls soll bei 15° zwischen 1,04 und 1,1 liegen.

7. Ungarische Verwaltung.

Die ungarische Verwaltung verlangt ein spezifisches Gewicht zwischen 1,04 und 1,10, 10 pCt. Phenol und mindestens 12 pCt. Naphthalin.

8. Great Western Railway.

Das Oel soll bei 30° vollständig flüssig sein und bei Abkühlung bis auf 25° flüssig bleiben, bis 315° dürfen höchstens 25 pCt. Rückstände bleiben. Wasser darf höchstens 3 pCt., Teersäuren, welche durch Aetznatronlauge nachgewiesen werden, bis 8 pCt. anwesend sein, das spezifische Gewicht soll zwischen 1,04 und 1,08 liegen.

9. London and South Western Railway.

Das Oel soll frei von jeder Beimischung sein, muß bei 15° vollständig flüssig sein und darf auch bei längerem Stehen unter dieser Temperatur keine Ausscheidungen geben. Es soll mindestens 8 pCt. Teersäure enthalten und 25 pCt. Rückstand bei 315°.

10. London and Northwestern Railway.

Das Oel soll bei 32° vollständig flüssig sein; darf bei Abkühlung auf 15° höchstens 20° ausscheiden und muß mindestens 8 pCt. Teersäure enthalten und mindestens 25 pCt. über 315° destillierender Stoffe. Der Siedepunkt darf nicht niedriger als 205° sein und die ersten 25 pCt. des Destillats müssen ein größeres spezifisches Gewicht als Wasser haben.

11. Great Northern Railway.

Das Oel soll bei 35° vollständig flüssig sein. Das spezifische Gewicht bei 35° soll zwischen 1,025 und 1,045 liegen. Das Oel muß mindestens 5 pCt. Teersäuren enthalten, welche auf Zusatz von Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,12) ausgeschieden werden. Bei Abkühlung auf 15° muß das Oel nach zwölfstündigem Absitzen mindestens 30 pCt. Naphthalin ausscheiden. Unter 170° dürfen, Wasser eingeschlossen, höchstens 4 pCt. überdestillieren, zwischen 170 bis 210° höchstens 12 pCt., zwischen 210 und 270° mindestens 50 und höchstens 60 pCt. Der über 270° destillierende Anteil soll nicht weniger als 25 pCt. und nicht mehr 30 pCt. betragen.

Die im vorstehenden zusammengestellten Vorschriften zerfallen in zwei deutlich unterschiedene Gruppen, die europäische und die nordamerikanische.

Die europäischen Bestimmungen sind meist dadurch entstanden, daß die einzelnen Verwaltungen die in ihrem Bereich erhältlichen Oele durch Imprägnieren von Holz durchprobiert haben. Die Oele, welche bei diesen Proben am besten abschnitten, wurden als Norm aufgestellt und nach ihnen die Bestimmungen derart abgefaßt, daß man möglichst Oele von der gleichen Zusammensetzung erhielt.

Die amerikanischen Bestimmungen sind einander viel ähnlicher. Alle legen ein ziemlich großes Gewicht auf hochsiedende Oele. Sie sind meist auf Verdampfungs- und Verdunstungsversuchen von Oelen aufgebaut. Auf Grund dieser Versuche wurden dann die Oele für die besten erklärt, welche die geringste Verdunstung aufwiesen. Da aber diese Oele wiederum sehr viel teurer als solche mit verhältnismäßig niedrig siedenden Anteilen sind, so lassen sich die amerikanischen Bestimmungen nur unzureichend in die Praxis übersetzen und stellen daher im Gegensatz zu den europäischen Bestimmungen nicht tatsächlich gebrauchte Bestimmungen, sondern nachzustrebende und nach Möglichkeit zu erreichende Ziele dar. (Ztschr. angew. Chemie).

Azetylzellulose. Von Herrn Dr. W. Vieweg in Frankfurt a. M. erhalten wir folgende Zuschrift: „In der Nr. 11 Ihrer geschätzten Zeitschrift „Kunststoffe" auf S. 218 kritisiert die Firma l'Emaillite in Levallois Perret bei Paris eine Bemerkung, die ich in dem von mir übersetzten Artikel „Azetylzellulosen", der von Clement und Rivière stammt, gemacht habe. Ich sagte dort, daß nach einer Kontroverse in der Chemiker-Zeitung die Verwendung der Zelluloseazetatplatten für die Tragflächen von Flugapparaten ausgeschlossen ist. Ich gab also nicht meine Ansicht wieder, sondern diejenige, die in der Literatur niedergelegt ist. In dieser wird nicht bestritten, daß Zelluloseazetatplatten für Flugzeugtragflächen empfohlen und angewendet worden sind, es wird aber darauf hingewiesen, daß sich die Zelluloseazetatplatten zu diesem Zwecke nicht bewährt haben. — Durch das deutsche Patent von Cohen D. R.-P. 217760 v. 4. März 1908 soll ein „Baustoff für Luftschiffahrtszwecke" geschützt werden, der aus einem mit Azetylzellulose ausgefüllten Metallgerippe besteht. In dem franz. Patente von Miller Nr. 410204 v. 9. März 1910 wird die Verwendung von Platten oder Folien aus Azetylzellulose für Aeroplane bereits beschrieben. Es sind auch in der Tages- und Fachpresse unsichtbare Flugzeuge aus Zelluloseazetatplatten erwähnt worden und in der ungarischen Zeitschrift „Az Est" ist sogar behauptet worden, daß mehrere solcher Apparate von verschiedenen Regierungen bestellt worden seien.

In der Chemiker-Zeitung 1913 S. 283 wird aber darauf hinge-

wiesen, daß Tragflächen aus Zelluloseazetatplatten ausgeschlossen seien, weil sie infolge ihrer ungenügenden mechanischen Festigkeit eine direkte Gefahr für die Flieger bedeuten. Von fachmännischer Seite wird mir mitgeteilt, daß nur ein einziger Apparat und zwar in Oesterreich gebaut sei, ein einziges Mal geflogen habe, dann abmontiert wurde; die Zelluloseazetatplatten sollen als Abfall an eine Lackfabrik verkauft worden sein. Und ob die in der englischen Flugzeug-Zeitschrift „Flight" und in der deutschen Luftschifffahrer-Zeitschrift beschriebenen, mit Zelluloseazetat armierten Flugzeuge sich bewährt haben, gibt leider auch die Einsenderin nicht an."

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

29b. L. 39 873. Verfahren zur Fällung von Viskose behufs Herstellung von künstlichen Fäden und anderen Gebilden. Dr. Heinrich Lange und Dr. Gustav Walter, Crefeld. 19. VI. 13.

12o. C. 23 441. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. 23. V. 13.

38h. R. 40 214. Verfahren und Vorrichtung, um Holz durch Einstechen von Oeffnungen für die Aufnahme der Imprägnierflüssigkeit bessergeeignet zu machen. Zus. z. Anm. 39 078. Max Rüping, Berlin. 19. III. 14.

76c. G. 40 589. Spinnteller für Maschinen zum Verspinnen eines Papierbandes zu Garn. Fa. Julius Glatz, Neidenfels, Rheinpfalz. 10. XII. 13.

8k. F. 37 056. Verfahren zur Herstellung imprägnierter Stoffe. Dipl.-Ing. Wilhelm Golombek, Spandau. 14. VIII. 13.

15b. G. 40 569. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Druckformen aus Zelluloid. Curt George, Friedrichstal a. d. Saar. 4. XII. 13.

22i. L. 36 508 Verfahren zur Herstellung von Lacken aus Zellulosederivaten. Zapon-Lack-Gesellschaft m. b. H., Berlin. 21. IV. 13.

38h. F. 37 218. Verfahren zur Herstellung nicht explosibler Präparate, insbesondere für die Zwecke der Holzkonservierung; Zus. z. Anm. F. 35 340. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Hoehst a. M. 10. IX. 13.

39b. M. 53 811. Verfahren zur Herstellung eines gegen Abnutzung widerstandsfähigen Materials aus Kautschuk. Auguste Marquerie, Tarbes, Frankr. 1. X. 13. (Frankreich 6. VI. 13.)

12o. B. 68614. Verfahren zur Herstellung organischer Säureanhydrite. — Wallace A. Beatty, New-York. — 26. VIII. 12.

29b. B. 10658. Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden, Bänder, Films oder Platten aus Viskose. — Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld. — 14. II. 12.

39b. B. 75474. Verfahren zur Verbesserung synthetischer kautschukartiger Substanzen. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 9. I. 14.

76c. L. 40542. Verfahren zur Herstellung von Garnen, insbesondere Papierstoffgarnen aus kurzen Fasern, wie Zellulose, Holzstoff, Papierstoff, Asbest und ähnlichen Stoffen; Zus. z. Pat. 262112. — Alfred Leinweber, Chemnitz. — 6. X. 13.

38h. D. 29857. Verfahren, um Tannenholz für Imprägniermittel aufnahmefähiger zu machen. — Ernst Damerau, Gaulsheim b. Kempten, Kr. Bingen a. Rh. — 17. XI. 13.

Erteilungen:

22h. 274 971. Verfahren zur Verhinderung der Holzölgerinnung beim Erhitzen. Hans Reisert, Köln. 19. X. 13.

22h. 274 972. Verfahren zum Loslösen, Sprengen und Zerkleinern von harten Massen (Pech, Asphalt, Wachs, Kristallen). Dr. Paul Wilhelm Uhlmann, Berlin-Wilmersdorf. 16. I. 14.

29b. 275 016. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse für Kunstseide und andere geformte Gebilde. Dr. Hermann Timpe, Braunschweig. 5. X. 13.

39b. 275 061. Verfahren zum Wiederbrauchbarmachen von Altgummi. Dr. Ludwig Sachs, Preßburg-Engerau, Ungarn. 11. II. 13.

39b. 275 160. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Dr. Walther Wolff & Co., G. m. b. H., Elberfeld. 24. VII. 12.

76c. 275281. Spinnmaschine zur Herstellung von Papiergarn aus Papierstreifen mit einer von den Lieferwalzen angeordneten Anfeuchtvorrichtung. — Erste Oesterreichische Jute-Spinnerei und Weberei, Wien. 11. III. 13.

Gebrauchsmuster.

39a. 604 916. Vorrichtung zum Einführen von Vulkanfiber- oder anderen Platten in Kalander. Scheerbarth, Altona-Othmarschen. — 6. V. 14.

39a. 604 982. Stanze zur Herstellung von Bestecken und Löffeln aus Zelluloid oder ähnlicher Masse. — K. Mannert, Fürth. — 27. IV. 14.

38h. 605 978. Vorrichtung zum Sterilisieren und Entsäften von Holz. Otto Toepfer, Magdeburg. 15. V. 14.

Oesterreich.

Anmeldungen.

29 b. Borzykowski Benno, Direktor in Berlin. V. z. H. von künstlichen Gebilden aus Viskose unter Verwendung von neutralen oder sauren Lösungen von Mineralsalzen als Fällungsmittel: den genannten Fällbädern werden organische Nitrosobasen, bzw. deren Salze zugesetzt. Ang. 21. 5. 1913 (A 4279—13); Prior. 21. 12. 1912 (Deutsches Reich).

29 b. Knoll & Co., Firma in Ludwigshafen a. Rh. V. z. D. von in Azeton viskos löslichen Azetylzellulosen: In Azeton unlösliche Azetylzellulosen werden in Anwesenheit von Lösungs- oder Quellungsmitteln für Azetylzellulosen mit Sulfaten oder Bisulfaten oder mit diese bildenden Stoffen oder mit deren Gemengen und mit Wasser behandelt, dessen Menge bei Anwendung von Bisulfaten in Abwesenheit von Säureanhydriden die Menge der Azetylzellulose nicht überschreitet. Ang. 21. 1. 1913 (A 541—13); Prior. 1. 2. 1912 (Deutsches Reich).

29 b. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. und Bronnert Emil Dr. in Mühlhausen-Dornach. V. z. H. künstlicher Fäden oder Gebilde aus Kupferzelluloselösungen durch Fällung mit alkalischen Bädern unter Zusatz von Oxysäuren oder deren Salzen: Die Koagulation des Fadens wird mittels warmer konzentrierter Lösungen von Salzen der Oxysäuren und einer schwachen Natronlauge (z. B. 2½ Prozent), die für sich keine genügende Koagulation des Fadens bewirkt, durchgeführt. Ang. 26. 2. 1913 (A 1677—13); Prior. 2. 9. 1912 (Deutsches Reich).

39 b. Badische Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen am Rhein. V. z. D. von Isopren aus wesentlich Pentane enthaltenden Fraktionen von Petrolbenzin: Man behandelt das durch Chlorierung und nachfolgende Destillation erhaltene Gemisch der Monochlorderivate mit halogenwasserstoffabspaltenden Mitteln, läßt auf das Olefingemisch Chlorwasserstoff einwirken, isomerisiert den vom hierbei entstandenen 2-Chlorisopentan getrennten Rest der Olefine — eventuell wiederholt — und behandelt ihn wieder mit Salzsäure und überführt schließlich das 2-Chlorisopentan durch Chlorierung in Dichlorpentane und diese durch Salzsäureabspaltung in Isopren. Ang. 7. 10. 1912 (A 8306—12); Prior. 11. 6. 1912 (Deutsches Reich).

39 b. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co in Elberfeld. V. z. D. einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz in Abänderung des Verfahrens nach Patent Nr. 59832: Anstatt das durch Autopolymerisation beim Stehenlassen von β-γ-Dimethylerythren sich bildende Produkt mit alkalischen Mitteln zu behandeln, führt man hier die Behandlung mit alkalischen Agentien schon während der Polymerisation bei einer Temperatur von nicht mehr als 40° aus. Ang. 7. 10. 1912 (A 8299—12) als Zusatz zu Pat. Nr. 59832; Prior. 31. 10. 1911 (Deutsches Reich).

39 b. Krause Ernst, Fabrikdirektor in Berlin-Steglitz, und Blücher Hans, Ingenieur-Chemiker in Leipzig. V. z. H. plastischer Massen aus eiweißhaltigen Stoffen unter Einwirkung von Aldehyden: Als eiweißhaltige Stoffe werden die Rückstände der Hefeextraktfabrikation eventuell in Mischung mit Füllmitteln und anderen Eiweißstoffen verwendet. Ang. 22. 12. 1913 (A 10 939—13).

39 b. Philipp Röder—Bruno Raabe A.-G. in Wien. V. z. H von Kunstschwamm in Abänderung des Verfahrens nach Patent Nr. 63556: An Stelle von leicht löslichen werden leicht schmelzbare Körper mit einer Zellulosederivatlösung und Faserstoffen vermischt, worauf das Gemisch getrocknet und bis zum Ausschmelzen der genannten Körper erwärmt und schließlich im Bedarfsfalle das Zellulosederivat vollends koaguliert wird. Ang. 8. 10. 1913 (A 8607—13) als Zusatz zu Pat. Nr. 63556.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

15. Juli 1914	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.-, Ausl. M. 22.-, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. □ Zusend. f. d. Redakt. an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bez. sow. für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heyse-Str. 26.	4. Jahrgang Nr. 14

Ueber einige neuere Versuche, Schallplatten aus Zelluloid herzustellen.

Von Prof. Victor A. Reko-Berlin.

Bisher war es allgemein üblich, Schallplatten aus einer im erwärten Zustande plastischen. hernach erstarrenden, tunlichst homogenen Masse zu pressen, die aus einem Gemisch von Schellack, unedlen Erden, Füll- und Farbstoffen besteht. Dieses Verfahren, so allgemein es heute auch in der Schallplattenindustrie angewendet wird, hat eine große Anzahl von Nachteilen in sich, so daß der Wunsch, eine andere Masse für Schallplatten zu finden, immer noch ein Problem darstellt, dessen Lösung ziemlich reichen Gewinn verspricht. Bei der bisher verwendeten Schallplattenmasse kann vor allem die so erwünschte Homogenität nur annäherungsweise und nur durch umfangreiche und kostspielige Vorarbeiten erreicht werden. Dazu ist diese künstlich erreichte Homogenität keine der Masse stets anhaftende Eigenschaft, sie kann vielmehr, wenn sie einmal erreicht und der Masse bereits mitgeteilt ist, in den nachfolgenden Verarbeitungsprozessen leicht verloren gehen. Anbrennen, zu starkes Erwärmen, ungleichmäßiger Preßdruck, hohles Aufliegen, Fremdkörper, die sich gar nicht entfernen lassen, Kleben etc. etc. verändern die Struktur der Masse und meist ihre Homogenität in recht empfindlicher Weise. Hat man die so sehr erwünschte Homogenität durch allerhand Maßnahmen endlich erreicht, so handelt es sich beim fertigen Produkte niemals um etwas im chemischen Sinne Vollkommenes, sondern immer nur um Annäherungswerte, wie sich das ja bei einem Gemenge verschiedener, nur zusammengepreßter Körper gegenüber einem einheitlichen Natur- oder noch besser Kunst-Produkte ja von selbst versteht.

Der bisherigen Masse macht man aber noch andere unliebsame Eigenschaften zum Vorwurfe; für gewisse Zwecke ist sie zu teuer. Nimmt man ihr den relativ teuersten Stoff, den Schellack und ersetzt man ihn durch Surrogate, so erhält man eine minderwertige Massequalität. — Die Masse ist aber auch ziemlich empfindlich gegen Stoß und Druck. Wie leicht verkratzt nicht die sorglos aufgesetzte Nadel eine Platte, wie schnell nutzt sich die Platte selbst bei regulärem Gebrauche ab! Welche Vorsicht muß bei der Verpackung und beim Transporte angewendet werden, um Bruch und Beschädigung hintanzuhalten! Auch der Wärme gegenüber hat sie wenig Widerstandskraft. Eine in das Schaufenster gestellte Platte verzieht sich unter der Einwirkung der Sonnenstrahlen und schmilzt geradezu. Ja selbst das einfache hochkantige Stehen im Regale, beim Händler oder Privatmann vermag schon bei geringen Temperaturdifferenzen die Platte insoferne zu schädigen, als die Masse nachgibt, die Platte sich biegt und dann beim Abspielen entweder hohl liegt oder schlägt — — beides große Nachteile für die erstrebte korrekte Wiedergabe. — Endlich ist die Masse auch zu schwer. — Wer einmal eine Kiste mit nur wenig Dutzend Schallplatten zu heben versucht hat, wird wissen, welches Gewicht die unscheinbaren Dinger haben. Und für den Export kommt gerade eine Masse, die außerordentlich leicht ist, infolge der Fracht- und Zoll- und Transportspesen ganz besonders in Betracht.

Man hat unter diesen Umständen also seit langem nach etwas Besserem gesucht. Man hat, um obige Uebelstände zu vermeiden, verschiedene Wege eingeschlagen, so vor allem den Ersatz der bisher üblichen Preßmasse durch wirklich homogene Produkte wie Glas, Galalith, Zelluloid etc. etc. Glas hat infolge seiner Zerbrechlichkeit und der Unmöglichkeit, Platten daraus ebenso rasch fabrizieren zu können wie aus der bekannten schwarzen Preßmasse, sich nicht einzuführen vermocht. Die Glasplatten, wie solche Pivoda in Kremsier, Mähren, vor einigen Jahren herstellte, sahen zwar reizend aus, hatten auch auffallend weniger Nebengeräusch als die aus schwarzer Masse gepreßten Platten, aber sie hatten auch ihre Nachteile; Zerbrechlichkeit kam gar nicht in Frage, denn die Platten, die aus dem ordinären Glase, wie solches für Biergläser verwendet wird, hergestellt wurden, waren tatsächlich so gut wie unzerbrechlich. Man konnte sie mit ziemlicher Kraft auf den Boden werfen, ohne daß das mindeste an ihnen beschädigt wurde. Nachteil war, daß sie einen langen Temperprozeß durchmachen mußten, daß die Matritzen, wenn sie sich nicht allzu vorzeitig aufbrauchen sollten, aus Stahl sein mußten und daß damals noch kein billiges Verfahren, Stahl galvanoplastisch niederzuschlagen, bekannt war. Mittlerweile hat es uns ja Langbein und Pfanhauser geschenkt; aber selbst wenn alle diese Nachteile wegfallen würden, würde das hohe Gewicht der Glasplatten der weiteren Verbreitung, namentlich nach Uebersee. hindernd im Wege stehen.

Galalith hat sich für die Schallplattenpresserei als zu weich erwiesen. Es sind zwar Versuche im Gange, ein härteres, geeigneteres Material zu finden, aber es ist wenig Hoffnung vorhanden, daß sich die Härte des Galalithes noch wesentlich wird steigern lassen. Zudem gestattet dieses Material nicht, den Platten eine lange Lebensdauer zu geben, sie also ökonomisch zu machen.

Einzig das Zelluloid hat alle gewünschten Eigenschaften, dafür aber auch eine Anzahl anderer, die seiner Verwendung als Preßmasse bisher hindernd im Wege standen. Es mag gleich vorweg genommen werden, daß viele großen Fabriken sich von der Herstellung der Zelluloidplatten ängstlich fernhalten, weil auf diesem Gebiete so ungemein viele Patente und Gebrauchsmuster existieren, daß man mit der Erledigung der patentrechtlichen Fragen sicherlich auf große Schwierigkeiten stoßen wird. Zudem liegen die Verhältnisse so, daß fast in jedem Patente irgend etwas Beachtenswertes und Gutes angegeben wird, daß aber kein einziges Verfahren bisher das Prädikat vollkommen verdient. Eine gute, verkäufliche Platte läßt sich nur durch ein elektorisches, aus allen Patenten das Gute nehmendes und das Schlechte ausscheidendes Verfahren erzielen.

Nachteile des Zelluloids sind vor allem seine große Feuergefährlichkeit. Es ist kaum möglich, daß ein Händler eine größere Menge von Zelluloidplatten wird auf Lager halten können. Denn die Polizei wird eine Anhäufung von so gefährlichen Materialien ohne besondere Vorsichtsmaßregeln nicht gestatten. Ferner sind derart feine Prägungen, wie sie bei Phonogrammklischees vorkommen, nach den bisherigen Arbeitsmethoden in Zelluloid auf die Dauer nicht haltbar. Durch die in diesem Materiale nach erfolgter Pressung vorhandenen Spannungszustände suchen sich die eingedrückten Rillen oder Glyphen wieder auszugleichen (ähnlich wie beim alten Zinnfolienphonographen), wodurch das Phonogramm allmählich verschwindet. Nach ungefähr einvierteljährigem Lagern ist die phonographische oder grammophonische Schrift so seicht geworden, daß sie sich nicht mehr abspielen läßt. Die Nadel, noch mehr aber der Saphir haben keinerlei Führung mehr und irrlichtern auf der Platte herum. Ein solches Erzeugnis ist natürlich wertlos.

Drittens steht der Verwendung von Zelluloid in dünnen Folien der Umstand entgegen, daß sich derart hergestellte, sogenannte gefüllte oder geschichtete Platten sehr leicht werfen oder krümmen, was ebenfalls eine Erscheinung und Folge der durch das bisherige Preßverfahren in die Platte kommenden Spannungszustände ist. Doch spielen hier auch hygrotechnische Einflüsse ihre Rolle.

Es gibt nun Mittel und Wege, alle diese schlechten Eigenschaften des Zelluloides auszuschalten und somit Platten herzustellen, die allen Anforderungen genügen, und dabei vor allem die Vorteile haben, die wir gegenüber der bisher gebräuchlichen Masse schon andeuteten: nämlich bessere Wiedergabe, nebengeräuschloseres Spiel, längere Lebensdauer, größere Billigkeit etc. etc.

Vor allem wird bei dieser Fabrikationsart gar kein Schellack verwendet. Dies ist wichtig; denn Schellack ist ein Produkt, dessen Preis großen Schwankungen, je nach der Ernte, den industriellen, ja selbst den politischen Verhältnissen unterliegt. Man kauft Schellack wie irgendein Spekulationsobjekt in billigen Zeiten und hebt ihn für teuere Zeiten auf. Das damit verbundene Risiko kann natürlich nur ein genauer Kenner der Ware und der Marktverhältnisse eingehen; solcher Kenner haben wir aber nicht allzuviele.

Die Platte aus Zelluloid ist tatsächlich unzerbrechbar. Man kann sie mit aller Kraft gegen den Boden werfen, es geschieht ihr nicht das mindeste. — Das Nebengeräusch ist bei richtiger Fabrikation auf ein solches Minimum herabgedrückt, wie dies bei der bisher verwendeten Masse niemals noch der Fall war und wohl auch niemals sein wird.

Die Fabrikation der Platte ist genau dieselbe, wie die der bisherigen schwarzen Platten, Neuanschaffungen sind keine nötig, dagegen fallen gewisse Hilfsmaschinen und Werkzeuge als überflüssig weg. — Nicht unbeachtet darf der Umstand bleiben, daß sich die Zelluloidplatten in allen Farben herstellen lassen, daher äußerlich viel schöner und geschmackvoller ausgestattet werden können, als die Platten aus schwarzer Masse. Auch ist eine Unterscheidung der einzelnen Aufnahmen nach bestimmten Kategorien (Orchester, Damenstimmen, Herrenstimmen, oder Märsche, Tänze, Ouvertüren, Operetten) mittels der Farbe möglich und wird Vielen sehr erwünscht kommen. Der Anreiz durch die Farbe wird auch die Kaufkraft des Publikums vor allem in den ersten Zeiten beleben und heben.

Bei der Herstellung sogenannter geschichteter Platten mit Zelluloidfolie kann als Füllmittel alter Stoff, mit Papierabfällen oder Etikettenresten etc. verunreinigte Masse, die bisher höchstens Feuerungswert hatte, anstandslos verwendet werden. Ferner ist es angängig, schellacklose Masse, verbrannten Stoff etc., Dinge, die bisher in einer großen Fabrik geradezu wertlos waren, wieder verwertbar zu machen.

Ein Nadelwechsel ist nicht oder nur selten erforderlich. Die Erfahrung hat gezeigt, daß Zelluloidplatten ihre ganze Schönheit erst dann zeigen, wenn man sie nicht mit neuen, sondern mit gebrauchten Nadeln spielt. Bei den nach dem bisherigen Verfahren verwendeten sehr spitzen Nadeln geschieht es allerdings, daß die Nadel, insbesondere wenn die Schalldose zu schwer auf der Platte aufliegt, die Zelluloidfolie durchreißt und so die Platte sofort entwertet. Aber dem neuen Verfahren müssen eben auch neue Abtastvorrichtungen angepaßt werden. Und wenn man durch Verwendung alter Nadeln und durch Herstellung neuer, aus minderen, nicht so harten Materialien ein Geschäft machen kann, so sehe ich nicht ein, warum man es laufen lassen soll. Wird eine derartige Nadel verwendet, so kann auch von einer Abnutzung, von einem Abspielen der Platte kaum mehr eine Rede sein. Denn das Zelluloid nützt sich nicht so, wie die bisherige schwarze Masse in kleinen Partikelchen ab, sondern wird von einer stumpfen Nadel beinahe gar nicht angegriffen.

Stellen wir noch eine kleine Preisbetrachtung an: 1 kg der heute üblichen schwarzen Masse kostet zirka 80 Pfennige. Daraus werden, wenn alles gut geht, abgesehen vom Abfalle, 4 Platten gemacht. 1 kg Zelluloid ist bereits für zirka 2 Mark erhältlich (Folienzelluloid), daraus, mit Zusatz des bisher wertlosen Faserstoffes und Abfalles, werden mindestens 100 neuartige Platten gemacht. Das Preisverhältnis zwischen der bisherigen alten Masseplatte und der neuen Zelluloidplatte steht also wie 10 : 1, das heißt, die neue Platte ist gerade zehnmal billiger als die bisherige.

Um alle diese schönen Vorteile nun zu erreichen, müssen wir angeben, auf welche Weise sich die der Fabrikation von Zelluloidplatten noch entgegenstehenden Hindernisse beseitigen lassen.

Um dem fertigen Produkte vor allem seine Feuergefährlichkeit zu nehmen, ferner die bei einem Brande so sehr gefürchteten Stichflammen zu verhindern, werden die Platten nicht aus reinem, massiven Zelluloide gepreßt, sondern aus Zelluloidfolien, zwischen denen sich Stoffe befinden, die beim Brennen rasch schmelzen, eventuell Stickgase entwickeln und das Zelluloid mit Erdmassen überziehen, so daß es als Folge des Brennens erlöschen muß.

Als geeignete Stoffe hiefür haben sich Harze in

Verbindung mit Schwerspat bewährt.[1]) Preßt man diese mit einer Zelluloidplatte oder Folie zusammen und zündet man das Produkt an, so brennt das Zelluloid nicht mehr, sondern schwelt höchstens kurze Zeit fort, um alsbald zu erlöschen. Es gibt bekanntlich auch schon sogenannte nicht brennbare Zelluloidarten. Aber deren Verwendung ist durchaus nicht nötig, wenn man nach dem angegebenen Verfahren vorgeht.

Um dem Verschwinden der Schallrillen aus dem fertigen Phonogramme zu begegnen, ist es nötig, die Pressungen so auszuführen, daß keinerlei Spannungszustände in das Material durch den Vorgang des Pressens selbst kommen. Da die Preßform, das Klischee in derselben, (das heute meist aus vernickeltem Kupfer, oft auf Messingunterlage mittels Zinn aufgelötet, besteht) und endlich die Zelluloidfolie und die Füllmasse sehr verschiedene Ausdehnungskoeffizienten haben, so ist zur Erzielung einer spannungsfreien Pressung folgendes nötig:

1) Das Klischee darf nicht aus diversen Metallen bestehen, sondern tunlichst nur aus einem einzigen, höchstens deren zwei. Klischees aus reinem Kupfer, ohne Hinterlötung kann man durch das Langbein-Pfanhauserische Schnellgalvanisierungsverfahren erzielen, das pickelfreie Kupferniederschläge von der Dicke bis zu $1^1/_2$ mm in sehr kurzer Zeit ergibt.

Geht man nach dem alten Hinterlötungsverfahren vor, so löte man wenigstens die Galvanos auf Kupfer und nicht auf Messingscheiben auf.

2) Die Preßform muß mit dem Klischee, das in dieselbe hineingespannt wird, betreffs des Ausdehnungskoeffizienten koordiniert sein. Das heißt, es wird sich, um bei einer gewissen Temperatur, bei der eben gepreßt werden soll und, je nach der Materialbeschaffenheit gepreßt werden muß, eine Kompensation nötig machen. Man wird Preßform oder Klischee sehr anwärmen, man wird vielleicht Preßformen aus dem Materiale des Klischees, oder noch besser Klischees aus dem Materiale der Preßform herstellen. Daß Eisen- und Stahlniederschläge heute durchaus keine Zaubereien mehr sind, ist jedem Galvanotechniker ja längst bekannt.

3) Die so ungemein gegen Wärmeveränderungen empfindliche Zelluloidfolie wird, zum Zwecke der Erlangung einer spannungsfreien Pressung, wenigstens um die Differenz der Ausdehnungsmaße von Folie und bespieltem Raume des Preßklischees kleiner und aus recht zähem Stoffe gewählt werden müssen.

Dadurch vermeidet man gleichzeitig jene Fehlpressungen, die durch Schieben der weich gewordenen Zelluloidfolie in der heißen Form entstehen und die allerdings meist nur Schönheitsfehler der Platte sind. Man darf nicht vergessen, daß beim Pressen der Druck vom Zentrum der Preßform nach der Peripherie geht, daß daher die Folie das Bestreben haben wird, in der Mitte zu reißen und an der Peripherie sich wulstig zusammenzuschieben. Kommen dann ein paar Atmosphären Preßdruck auf das Ganze, so wird wohl eine absolut plane Fläche des fertigen Phonogrammes erzielt, doch sind insbesonders bei gemusterten Folien die Verschiebungsstellen recht unschön. Auf obige Weise lassen sie sich leicht vermeiden.

Das Kleinerwählen der Zelluloidfolie hat ferner noch den Vorteil für sich, daß die bisherigen Randabschleifmaschinen, wie sie für das Polieren des Randes der harten, schwarzen Masseplatten verwendet wurden, anstandslos beibehalten werden können. Sieht man jedoch von dieser Vorsichtsmaßregel ab, so ergibt sich beim Randabschleifen viel Ausschuß, da das Zelluloid leicht losblättert und einreißt, sobald es sich unter der Reibungswärme der Abschleifmaschine dehnt.

Gegen das Losblättern der Folien von der Unterlage gibt es übrigens gute einfache Hilfsmittel. Zum Beispiel genügt das Bestreichen der Folie mit Amylacetat, ehe man die Füllmasse auf sie bringt, um eine absolut feste, sich nicht mehr trennende Vereinigung zu schaffen.

4) Bisher war es nicht möglich gewesen, zu verhindern, daß die aus Folien geschichteten Schallplatten sich nachträglich werfen, also uneben wurden. Dieser Fehler wird aber behoben, wenn man zwecks Vermeidung der Entstehung von Spannungen die Platten beiderseits mit Folien von absolut gleichstarkem Materiale bedeckt und unter gleichbleibendem Drucke mit der Füllmasse zusammenpreßt. Legt man die so hergestellten Platten im Lager dann flach nieder, statt sie, wie heute meist üblich, hochkant zu stellen, so wird die an sich ein wenig hygroskopische Füllmasse zwar Feuchtigkeit aufnehmen, jedoch gleichmäßig und sehr langsam, so daß Krümmungen der fertigen Platte nicht eintreten. Von der Herstellung bloß einseitig bespielter, resp. bloß auf einer Seite mit Folien versehenen Schallplatten soll abgesehen werden, da solche sich infolge der ungleichen Seitenspannung immer werfen.

Das sind die technischen Möglichkeiten, nach denen ich bereits im Privatlaboratorium sehr günstige Erfolge hatte. Inwieweit allerdings Patente einer fabrikatorischen Ausnutzung dieser Versuche gegenüberstehen, muß von anderer Seite untersucht werden.

[1]) Also gerade Abfallprodukte der bisherigen Fabrikationsart!

Die Herstellung künstlicher Pelze.

Zusammengestellt auf Grund der Patentliteratur von Dr. M. Schall in Berlin-Grunewald.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent	Verfahren bezw. Vorrichtung
F. Erler in Leipzig.	D. R.-Patent Nr. 505	Die Galonen werden mittels eines Klebemittels (Lösung von Kautschuk in Benzin) auf dem Stoffe befestigt.
L. L. Lewinsohn in Berlin.	D. R.-Patent Nr. 10 139	In eine kammartige Vorrichtung, die so lang ist, als der herzustellende pelzähnliche Stoff breit werden soll, werden Federn derart nebeneinander eingelegt, daß die Kiele in fortlaufender Linie nebeneinander zu liegen kommen und im Innern des Kammes zurückgehalten werden, während sämtliche Halme franzenartig an der äußeren Kante heraushängen. Eine solche Reihe von Halmen wird dann zwischen zwei Platten gebracht, worauf mittels Schnittes durch die überstehenden Halme der Kamm von den Halmen getrennt wird und diese zwischen den Platten eingeklemmt zurückbleiben. Aus einer Reihe solcher Platten wird durch Nebeneinanderlegen ein rechteckiger Block gebildet, die seine Oberfläche bedeckenden Halmenden werden mit einer scharfen Bürste aufgebürstet, mit einer Kautschuklösung bestrichen; darnach wird ein ebenfalls mit Kautschuklösung getränkter Baumwollstoff auf die Halmenden fest aufgedrückt und nach dem Trocknen die Platten entfernt.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent	Verfahren bezw. Vorrichtung
M. Braß in Berlin.	D. R.-Patent Nr. 15627	Federn, deren Kiel etwas abgeschabt ist, werden auf einem dichten Baumwollstoff mittels Kautschuks, der mit einem heißen Eisen geschmolzen ist, zwischen zwei Plättchen behufs Bedeckung der Fläche aufgeklebt und die Federkiele darnach von der Unterseite des Stoffes her durch Nähen mit letzterem verbunden.
R. Deißler i. Fa. A. Kuhnt & Deißler in Berlin.	D. R.-Patent Nr. 19602	Die Federfahnen werden vor ihrer Verbindung mit dem Gewebe zwischen und an einem oberen und unteren Bande bezw. Faden durch gelösten Kautschuk befestigt, um ein ein zusammenhängendes Ganzes bildendes Pelzband zu bilden, das beliebig weiter verarbeitet werden kann.
Vorwerk & Sohn in Barmen.	D. R.-Patent Nr. 29196	Bei natürlichen Federn werden durch Erhitzen die Halme aufrecht und senkrecht zur natürlichen Lage gestellt und daraus ein dicht und kraus erscheinendes Band durch Einweben erzeugt. Die zur Durchführung des Verfahrens dienende Vorrichtung besteht aus einem an einem Rahmen befestigten Stück Eisen, gegen das ein ähnliches mittels Feder, Gewicht oder dgl. angepreßt wird. Die von beiden Eisen gebildeten Winkelstücke werden erhitzt und die einzelnen Federchen hindurchgezogen, so daß die Halme rechtwinklig abgebogen werden.
Casparius & Co in Berlin.	D. R.-Patent Nr. 33428	Die Federfahnen werden auf dem Stoff aufgeklebt und gleichzeitig damit die Kiele von den Federfahnen abgetrennt.
Bacher & Leon in Berlin.	D. R.-Patent Nr. 33595	Zum Verfilzen von Federhalmenden und zum Auftragen von Klebstoff auf die verfilzten Enden vor ihrem Aufkleben auf Textilstoff dienen zwei je durch eine Klemmvorrichtung zusammenzupressende Klammern, von denen die eine die Federhalme haarscharf an ihren Wurzeln zusammenzieht, während die andere diese Klammer umfaßt und die Federhalmenden nochmals zusammenpreßt, so daß diese verfilzt und mit Klebstoff bestrichen werden können, ohne daß die innere Klammer beschmutzt wird.
Albert Krämer.	D. R.-Patent Nr. 35530	Die Federpelzmaschine hat einen Führungskasten, der auf einer Spindel sitzt und durch diesen fortgeschoben wird und in dem Prismen mit Rollen stecken, die durch Federkraft nach unten gedrückt werden; ferner ist ein Ruthenkasten mit Schärfe und Ausfräsung vorgesehen, der lose in ein Lager eingesetzt wird.
Ludwig Marckwald in Berlin.	D. R.-Patent Nr. 36770	Die Federpelzmaschine enthält einen kleinen, gleichmäßig belasteten Wagen, der eine zum Abschneiden der Federfahnen dienende Schneiderolle, sowie eine zum Andrücken der abgeschnittenen Federfahnen auf den Pelzunterstoff dienende Druckrolle trägt. Durch diesen gleichmäßig belasteten Wagen und die daran genau justierbar angebrachte Schneidrolle wird beim Abschneiden der Federfahnen stets derselbe Druck bezw. dieselbe Kraft ausgeübt.
Bacher & Leon in Berlin.	D. R.-Patent Nr. 37225	Um das Einsetzen der mit kiellosen Federfahnen gefüllten Klammern in den Apparat, wie auch das Ankleben der von diesen Klammern gehaltenen Federfahnen auf einem Unterstoff hintereinander fortlaufend zu bewerkstelligen, werden so viel Klammern in eine muldenartige, halbmondförmige Lagerung dicht nebeneinander in radialer Richtung eingelegt, so daß der Raum in der Mulde, der an beiden Enden durch zwei fadende Nasen begrenzt ist, so dicht mit Klammern angefüllt ist, daß beim Einlegen einer neuen Klammer durch den Hebelmechanismus des Apparates die zuerst eingelegte Klammer, deren Federn bereits angeklebt sind und deren Verschlußriegel schon vorher durch einen dagegen geschlagenen Schieber geöffnet ist, aus der Mulde herausgedrückt und auf ein an den Apparat angebrachtes, die Stelle eines Tisches versehendes Brett geworfen wird.
Paul Wartenberg in Berlin.	D. R.-Patent Nr. 39562	Zur Herstellung des Federnpelzes werden die Federn, von denen die Spitze und der untere Teil abgeschnitten sind, zunächst zwischen die Zinken des Einlegeapparates eingelegt. Dieser besteht aus zwei Winkelschienen, die durch lösbare Spiralfedern an den beiden Schmalseiten zusammengehalten werden. An den zusammenstoßenden Flächen der Schienen sind nach aufwärts hervorragende und divergierende Drahtstücke befestigt, welche die Kiele zwischen sich aufnehmen. Sobald der Einlegeapparat gefüllt ist, erfolgt die Ueberführung der darin enthaltenen Federn in die Zange mittels eines Preßapparates.
John Th. Tussaud in Salisburyhouse London.	D. R.-Patent Nr. 45743	Das vom Fell abgenommene Haar wird in einen Trog gebracht und längs desselben durch Speisewalzen vorwärts gezogen, denen eine intermittierende Bewegung erteilt wird. In dem Trog ist das Haar derart angeordnet, daß es mit dem Wurzelende vorangeht; eine Zange faßt einzelne Haarbüschel und legt sie in ununterbrochener Reihe auf ein Band, das quer zum Troge bewegt wird. Das Band wird ruckweise bewegt, während die Haarbüschel darauf gelegt werden. Der das Haar aufnehmende Stoff ist auf eine Trommel gespannt und mit Klebstoff überzogen. Das Haar wird von dem Bande fortgenommen und in Spiralen auf den Stoff auf der Trommel aufgelegt, bleibt an dem Klebstoff haften, so daß das Haar am einen Ende vom Klebstoff festgehalten wird, während dessen anderes Ende frei ist.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent	Verfahren bezw. Vorrichtung
Simon Levin in Berlin.	D. R.-Patent Nr. 45784	Zur Herstellung von Bänder- und Haarabschnitten, mit denen die Federpelze durchschossen werden sollen, werden die Bänder etc. mittels einer Anzahl Klemmen, deren Abstand durch Schienen eines rostartigen Tisches bestimmt wird, zwischen Preßspannstreifen eingeklemmt und sodann längs dieser Schiene zerschnitten; hierbei sind die Klemmen so eingerichtet, daß sie von den Schienen des zur Aufnahme der Preßspannstreifen dienenden Gestelles seitlich abgezogen werden können.
Martin Lewin in Berlin	D. R.-Patent Nr. 47882	Das zur Plüschbildung dienende Faden- oder Bandmaterial wird derart fortlaufend um Stege gewickelt, daß durch das Festkleben der nebeneinander gereihten bewickelten Stege bezw. der über die eine Stegkante laufenden Faden- oder Bandteile auf der Unterlage aus jedem Faden oder Band eine Anzahl Schleifen entstehen, die durch Aufschneiden in je zwei Enden zerlegt werden.
Martin Lewin in Berlin	D. R.-Patent Nr. 49528	Zur Herstellung geklebter, plüschartiger Ware aus Federn, welche ein nachträgliches Scheren überflüssig macht, werden die aus dem Kamm hervorragenden Fahnenhälften mittels eines auf sie aufgesetzten Steges zwischen zwei darunter aufrecht stehende Stege eingedrückt und die Halme hierdurch bei breiter Fahne in eine gleichschenklige U-Form gebogen, bei schmaler Fahne dagegen entweder in eine ungleichschenklige U-Form gebogen oder auch nur in einschenkliger Form in die Klebstellung gebracht.
Alfred Fr. Bilderbeck-Gomers in South Kensington (England)	D. R.-Patent Nr. 51070	Um Haar-, Feder- und andere auf Haut oder Fellen befindliche Decken auf künstliche Unterlagen zu übertragen, dient eine Zwischenunterlage von Musselin, Gaze o. dgl., durch welche die Wurzelenden der Haare etc. durchdringen und auf der anderen Seite umgebogen und so gewissermaßen mit den Stoffäden verflochten werden, worauf das Ganze mit dieser Seite auf das Unterlagsmaterial aufgeklebt wird. — Um das zeitweilige Zusammenhalten der Decken zu bewirken, werden diese mit Salzen wie Natriumsulfat, Natriumsulfit, Trinatriumphosphat, zweidrittel gesättigtes Natriumphosphat oder Magnesiumphosphat — event. in Verbindung mit den entsprechenden kalzinierten Salzen — oder mit Kalium- oder Natriumsilikat oder Kalialaun, Natron-, Ammoniak- oder Chromalaun — event. in Verbindung mit Natriumsulfat oder Natriumchlorid — übergossen oder überschüttet oder darin eingebettet, damit nach dem Erstarren der Salzmasse die Decke derart von ihrer natürlichen Unterlage abgehoben werden kann,' daß die Wurzelenden der Haare etc. hinausragen.
Simon Lewin in Berlin	D. R.-Patent Nr. 51072	Weitläufig geklebter, streifiger oder gemusterter Plüsch wird in der Weise hergestellt, daß man die Stege fortlaufend mit Faden- oder Bandmaterial bewickelt, die bewickelten Stege aneinanderreiht, mit Klebstoff bestreicht, unter Durchschneiden des Klebstoffes wieder voneinander trennt und darauf unter Zwischenschalten leerer Stege nochmals zusammenstellt, alsdann den Grundstoff auflegt und mit einem Lösungsmittel für den Klebstoff tränkt, derart, daß das vorher mit Klebstoff bestrichene Plüschmaterial an dem Grundstoff festgeklebt, während die leeren Stege vollständig frei bleiben, so daß diese ohne weiteres entfernt werden können und der Grundstoff (Atlas, Seide u. dgl.) an diesen Stellen sein ursprüngliches Aussehen behält.
Karl Ehrlich in Berlin	D. R.-Patent Nr. 51456	Bei der Herstellung eines Federbesatzstoffes sollen die Federn durch Aufnähen der Kiele auf der Unterlage (Gewebe oder dgl.) befestigt werden, so daß diese in Schlangenwindungen über die Zähne eines Kammes gestreift wird, wobei die Federn mit ihren Kielen einzeln in die so entstehenden Windungen eingelegt und schließlich mittels durch die Windungen gezogener Fäden befestigt werden.
Richard Nelson in Berlin	D. R.-Patent Nr. 58965	Stark elastischer, krimmerartiger Federpelz wird in der Weise hergestellt, daß Federn in angefeuchtetem Zustande auf einer biegsamen Unterlage oder zwischen zwei biegsamen Lagen zusammen mit letzteren entgegengesetzt der natürlichen Krümmung des Kieles vom Spiegelende aus eingerollt, getrocknet und dann derart auf einer Grundlage befestigt werden, daß die Kiele aufrecht stehen.
Fa. Sigm. & Jul. Cohn in Berlin	D. R.-Patent Nr. 62744	Gekräuselten Federpelz stellt man in der Weise her, daß man die vorher fertiggestellten Federpelzstreifen angefeuchtet über einen Stab rollt und in diesem Zustande trocknen läßt.
Berth. Tausk in Berlin	D. R.-Patent Nr. 64875	Um Federpelz oder zu dessen Herstellung dienenden Federn ein dem Tierpelz ähnliches Aussehen zu geben, werden die vorher mit schwacher Säurelösung angefeuchteten Federn mit einer aus Seife, Oel, Harz und Wallrath (Fett) bestehenden Lösung behandelt, darnach getrocknet, gebürstet, gedämpft und mit Spiritus oder Holzgeist angefeuchtet.
J. Lewinsohn in Berlin	D. R.-Patent Nr. 68849 und brit. P. S. 15967 v. J. 1892	An Stelle des aus Seife, Oel, Harz und Fett bestehenden Klebmittels nach D. R.-P. 64875 werden die Federn mit Zelluloidlack (Zepon) behandelt.
J. Jacobi in Berlin	D. R.-Patent Nr. 69386	Die Halme der Federn werden am unteren Kielende, ihrem natürlichen Wachstum entgegengerichtet, mit Kautschuk oder anderem Klebstoff versehen, getrocknet und zwischen Platten oder anderen Einlagen

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent	Verfahren bezw. Vorrichtung
		so geordnet, daß nicht nur das Kielende, sondern auch jene unteren mit getrocknetem Kautschuk versehenen Halmteile vorstehen und somit die Verbindung der Federn mit den ebenfalls mit Kautschuk o. dgl. versehenen Geweben vermitteln, wodurch die Federn aufrecht stehend auf dem Gewebe sicher befestigt werden, ohne daß ein Festkleben der Federn an den Platten eintritt.
J. Lewinsohn in Berlin	D. R.-Patent Nr. 69440	Um minderwertigem Haarpelz das Aussehen edler Pelzarten zu geben, werden die Haare mit Lacken, insbesondere mit Zelluloidlack (Zapon) behandelt.
Hedwig Lewin in Berlin	D. R.-Patent Nr. 71526 vgl. amerikan. P. S. 682557	Um gewöhnlichem Tierpelz ein krimmerartiges Aussehen zu geben, werden die Haare im Fell zu Schichten abgescheitelt, nach dem Verfahren gemäß D. R.-P. 58965 (s. o.) angefeuchtet mittels einer oder zweier biegsamen Unterlagen eingerollt und getrocknet, worauf die so entstandenen Lockenreihen mittels einer Nähmaschine durcheinandergenäht werden.
John T. Tussaud in London	D. R.-Patent Nr. 71716	Um bei der Herstellung künstlicher Pelze die mit Haar bedeckten Streifen genau passend aufeinander zu bringen und in dieser Lage dauernd an einer künstlichen Rückenfläche zu erhalten, ruht ein zur Aufnahme der mit Haar bedeckten Streifen dienender Rahmen herausnehmbar in einer Führung, an der ein der Höhe nach verstellbarer, den falschen Boden des Rahmens bildender Tisch angebracht ist, der zwecks Bildung des Streifenstapels nach Aufnahme eines Streifens immer um eine entsprechende Strecke gesenkt wird, bis der Rahmen mit Streifen gefüllt ist, sodann oben geschlossen, mit den Streifen aus dem Gestell herausgehoben und behufs Befestigens der Rückenfläche an den Haaren seitlich umgelegt wird.
Q. & A. Lehmann, A. G. & S. Lewin in Berlin	D. R.-Patent Nr. 123327 vgl. amerikan. P. S. 682557 u. 689009	Um Tierfellen eine krimmer- oder persianerartige Kräuselung zu geben, durchnäht man das zu verarbeitende Fell in gut durchfeuchtetem Zustand mit Heftstichen, kräuselt es durch Zusammenschieben auf den Heftfäden in passend gewundene Falten, trocknet es darnach am besten unter leichtem Druck und streckt es nach Lösen der Heftstiche wieder mehr oder weniger. Die Kräuselung des Felles kann auch zusammen mit einer auf seine Haarseite aufgelegten oder aufgenähten Auflage erfolgen, um die Haare des Felles zwischen der Haut und der Auflage bei der Kräuselung fest einzubinden und scharf zu krümmen.
C & A. Lehmann A.-G. & S. Lewin in Berlin	D. R.-Patent Nr. 124853	Zur Herstellung krimmer- oder persianerartigen Pelzwerkes durch Trocknen der feucht um dünne Stäbe aufgewickelten Haare, wird das zu verarbeitende Fell in schmale Streifen geschnitten, deren Haare zur Längsrichtung des Streifens seitwärts gebürstet werden, wonach das Einrollen mit oder ohne Papierumhüllung so bewirkt wird, daß die Haut des Fellstreifens mit den Haaren fest aufgewickelt wird, um eine scharfe Krümmung und Biegung der Haare auf anderem Grunde zu erreichen, worauf die so hergestellten, gelockten Streifen so miteinander vereinigt werden, daß die Richtung der Pelzlocken sich wie beim echten Persianerpelz fortwährend ändert.

(Schluß folgt.)

Bestimmung der Oxyzellulose durch Titration mit Titantrichlorid

und ihre praktische Anwendung in der Zelluloid-Industrie.

Von Dr. H. Nishida, Direktor und Chefchemiker der Nippon-Zelluloid- und Kunstseidefabrik in Aboshi (Japan).

Die Zellulose wird durch Oxydationsmittel mehr oder weniger in Oxyzellulose umgewandelt, wobei die Art und Weise der Einwirkung des Oxydationsmittels von Einfluß ist. Es ist von Wichtigkeit, die Menge der gebildeten Oxyzellulose genau zu bestimmen, bezw. die Schädigung festzustellen, welche die Zellulose beim Koch-, Bleich- und Nitrierungsprozeß erfahren hat. Nach einer von Prof. Knecht und Frl. E. Hibbert zur Bestimmung des Methylenblaus angewandten Methode fand ich ein sehr bequemes Titrationsverfahren für Oxyzellulose.

Prinzip der Methode. Oxyzellulose hat ein starkes Aufnahmevermögen für basische Farbstoffe, besonders für Methylenblau; nach Prof. C. Schwalbe entsprechen 0,006 g Methylenblau 1 g Oxyzellulose, kolorimetrisch geprüft; ich erhielt die Zahl 0,06276 g Methylenblau für 1 g Alpha-Oxyzellulose. Zur Bestimmung des Prozentgehalts an α-Oxyzellulose färbt man die zellulosehaltigen Materialien mit einem Ueberschuß von Methylenblau-Lösung und wäscht gründlich aus, bis das Waschwasser nicht mehr blau gefärbt ist. Das ganze Filtrat zusammen mit dem Waschwasser wird dann mit Titantrichlorid-Lösung titriert; der Endpunkt ist bei der Entfärbung des Blau leicht erkennbar. Aus der Menge des verbrauchten Methylenblaus kann man den Prozentgehalt Oxyzellulose berechnen.

$$2\,TiCl_3 + 2\,HCl = 2\,TiCl_4 + H_2$$

$$C_{16}H_{18}N_3SCl + H_2 = C_{16}H_{20}N_3SCl,$$

d. i. 310,5 reines Methylenblau entspricht 319 $TiCl_3$; 1 g reine Oxyzellulose verbraucht 0,06276 g reines Methylenblau, d. i. $0,06276 \times 1,027 = 0,06445$ g $TiCl_3$.

Herstellung der Lösungen. Das Mercksche „Methylenblau rein" wird nach vorsichtigem Trocknen in destilliertem Wasser gelöst, man stellt 0,1prozentige Lösung her. Andrerseits kocht man 50 ccm 30-prozentige Titanchlorür-Lösung von Spence & Co. (Manchester) mit 100 ccm konz. Salzsäure in 250 ccm-Kolben einige Minuten lang und füllt dann die Lösung auf 2,500 ccm in dem von E. Knecht angegebenen Apparat, wobei man zur Vertreibung der Luft Wasser-

stoff durch den Apparat gehen läßt. Aus der Flasche wird dann die Bürette mit Titanlösung gefüllt und ist nun fertig für den Gebrauch.

Zur Bestimmung der Stärke der Titanlösung bringt man 50 ccm der Methylenblau-Lösung in einen Erlenmeyer-Kolben und kocht 10 Min. lang mit 10 ccm verd. HCl; dann leitet man 5 Minuten lang Kohlensäure hindurch und titriert dann mit Titanlösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe; hat man für 50 ccm Methylenblaulösung 14,1 ccm $TiCl_3$-Lösung benutzt, so entspricht 1 ccm $TiCl_3$-Lösung: 0,003546 g Methylenblau.

Herstellung chemisch-reiner α-Oxyzellulose und Bestimmung ihres Methylenblau-Wertes. 50 g chemisch reine Verbandwatte wird mit 2 Liter Eau de Javelle (sp. G. 1,04) zwei Tage lang auf dem Bunsenbrenner gekocht, bis die ganze Watte in feines Pulver zerfallen ist; der Niederschlag wird ausgewaschen (Dekantieren) und dann an der Filterpumpe filtriert, bei 65° C. bis zum Zerstäuben getrocknet. Nach Nastukoff[1]) wurde das rohe Oxyzellulose-Pulver zunächst mit verdünnter Essigsäure behandelt, dann wieder gewaschen, ferner mit 10prozentiger Natronlauge gereinigt, in dem Filtrat wieder niedergeschlagen und bei 110° getrocknet. — 0,5 g des gereinigten α-Oxyzellulose-Pulvers wird im Erlenmeyer-Kolben mit 50 ccm der oben erwähnten Methylenblau-Lösung gemischt, dann auf dem Wasserbad eine Stunde lang gefärbt. Man filtriert durch Glasmatte und wäscht mit Wasser, das gekocht, dann abgekühlt wurde und durch welches Kohlensäure geleitet ist, bis kein blaues Filtrat mehr erscheint. In dem Filtrat (zusammen mit Waschwasser) bestimmt man den Gehalt an Methylenblau gerade wie bei Bestimmung der Stärke der Titanlösung; aus dem verbrauchten Volumen der Lösung kann man die Menge des an die α-Oxyzellulose gebundenen Methylenblaus leicht berechnen. Es seien verbraucht 5,2; 5,1; 5,3; 5,4, im Mittel 5,25 ccm; dann entspricht 1 g α-Oxyzellulose $= \frac{14,1-5,25}{0,5} = 17,7$ ccm $TiCl_3$-Lösung $= 17,7 \times 0,003546 = 0,06276$ g Methylenblau.

Ausführung der praktischen Bestimmung für technische Zwecke. 10 g entleimtes und getrocknetes Papier (oder Textilmaterialien) wird mit 10 ccm der obigen Methylenblaulösung eine Stunde im Wasserbad gefärbt, dann filtriert man durch Glaswolle und wäscht wie bei der reinen Oxyzellulose. Das Filtrat wird mit dem Waschwasser zusammen in einem Erlenmeyer-Kolben 10 Minuten lang mit verd. Salzsäure zum Kochen erhitzt; dann leitet man 10 Minuten lang einen Strom Kohlensäure hindurch und titriert mit Titanlösung. Dann

$$\frac{14{,}1 - \text{abgelesene ccm}}{10} \times 0 \cdot 003546 = \text{Grammzahl}$$

des benutzten Methylenblaus; daher ist

$$\frac{14{,}1 - \text{abgelesene ccm}}{10} \times \frac{0 \cdot 003546}{0 \cdot 06276} \times 100$$

oder einfacher $\frac{14{,}1 - \text{abgelesene ccm}}{1{,}77}$ = Prozentgehalt der α-Oxyzellulose in den Materialien

Dieser Gehalt von α-Oxyzellulose in dem Papier ist besonders wichtig für die Zelluloid-Industrie; sog. „Tissue-Papier oder Zelluloid-Papier" soll nicht viel Oxyzellulose enthalten, da letztere bei der Nitrierung Nitro-Oxyzellulose gibt, welche einerseits viel unbeständiger ist als gewöhnliche Nitrozellulose, andrerseits zuweilen trübes Zelluloid liefert. Aus zu stark gebleichten Lumpen hergestelltes Papier hat einen zu hohen Gehalt an Oxyzellulose und ist daher als Rohmaterial für gutes Zelluloid nicht empfehlenswert. Nach meinen zahlreichen vergleichenden Untersuchungen bin ich zu dem Resultat gekommen, daß Tissue-Papier für Zelluloidzwecke weniger als 6 Proz. Oxyzellulose enthalten soll und daß das Zelluloid umso besser wird, je geringer der Gehalt an Oxyzellulose ist; die besten Papiere enthalten nur 1 bis 2 Proz. Oxyzellulose. Die folgende Reihe gibt einige Beispiele.

A. Geringste Klasse.

1. Holzschliffpapier von der Yokkaichi-Papiermühle 20,2 Proz. (zusammen mit Lignozellulose).
2. Dünnes Packpapier (5 Holzzellulose, 1,5 Holzschliff, 1,5 Stroh, 2 Leinenfaser) von der Noda-Papiermühle, Osaka 6,75 Proz. (zusammen mit Lignozellulose).
3. Dünnes Strohpapier von der Tosa-Papier-Gesellschaft 6,62 Proz.
4. Dickes Bambuspapier von der Mitsubishi-Papiermühle 6,45 Proz.

B. Mittlere Klasse (als Rohstoff für Zelluloid).

5. Merzerisiertes Baumwollgarn, ungebleicht, von Nagoya, Techn. Hochschule 5,67 Proz.
6. Importiertes Tissue-Papier von Yves de Mauduit-Rennes 5,50 Proz.
7. Gereinigte Verbandwatte 5,10 Proz.

C. Bessere Klasse.

8. Merzerisiertes Baumwollgarn, gut gebleicht, von Nagoya Maruori & Co. 3,17 Proz.
9. Dünnes Bambuspapier von der Mitsubishi-Papiermühle 2,83 Proz.
10. Tissue-Papier aus Fischnetzen, von der Toyo-Papiermühle, Osaka 2,22 Proz.

D. Für Zelluloid am besten geeignet.

11. Tissue-Papier aus etwas gefärbten Lumpen, besonders für Zelluloidzwecke erzeugt, von der Toyo-Papiermühle 1,83 Proz.
12. Tissue-Papier aus ungefärbten Lumpen, von der Toyo-Papiermühle 1,61 Proz.

Bestimmung der β-Oxyzellulose und ihre technische Anwendung. Aehnlich wie α-Oxyzellulose läßt sich auch die beim Erhitzen von Baumwollzellulose mit Salpetersäure erhaltene Beta-Oxyzellulose leicht bestimmen. Nach dem Nastukoffschen Versuch [Berl. B. **34**, 3589—3591 (1901), Schwalbe, Die Chemie der Zellulose, S. 237)] habe ich auf 1 Teil chemisch rein schwedisches Filtrierpapier 2½ Th. Salpetersäure (spez. Gew. 1,3) angewandt und auf dem Wasserbad eine Stunde lang in einem Kolben mit Rückflußkühler erhitzt; es wurde dann mit kleinen Mengen Spiritus dekantiert, ohne Trocknen in heißem Ammoniakwasser gelöst, filtriert, mit Säure gefällt, mit Spiritus gewaschen und bei 60—80° getrocknet. Für gereinigte Beta-Oxyzellulose erhielt ich folgende Werte: auf 1 g 18,0 ccm $TiCl_3$-Lösung oder 0,06383 g Methylenblau.

Ich habe dann den Gehalt an β-Oxyzellulose bei verschiedenen Nitrozellulosen bestimmt; 10 g Nitrozellulose wurden mit 10 cm Methylenblaulösung gefärbt, durch Glaswolle filtriert, gewaschen (wie früher beschrieben), das Filtrat mit Titanlösung titriert und die Methylenblau-Prozentzahl berechnet. Lunge und Bebie (Ztschft. ang. Ch. **14**, 510, 1910) und Cross u. Bevan (Researches on cellulose 1900—1905, S. 43) weisen schon darauf hin, daß β-Oxyzellulose bei der Nitrierung von Zellulose immer entsteht, wenn das Nitrierbad verdünnt ist. Durch hochkonzentriertes Nitrierbad läßt sich die Bildung von Oxyzellulose vermeiden.

[1]) Berl. Ber. Bd. **33**, S. 2237.

Mischsäure H_2SO_4	HNO_3	H_2O	N-Gehalt %	β-Oxyzellulose %
76	19	5	11.32	0.116
74.5	19.5	6	12.13	0.128
73 2	18.8	8	12.77	0.156
70.0	18.0	12	12.06	0.174
67.4	17.6	15	12.21	0.242
66.8	17.2	16	11.61	0.355
65.0	17	18	11.22	0.558
66.0	17	17	11.50	0.990
64.2	17.8	18	11.22	1.840
61.5	20.5	18	10.88	5.550
68.3	13.7	18	10.72	5.850
59.5	22.5	18	10.72	2.910
66.6	15.4	18	10.37	1.210
54.2	16.8	19	10.45	1.850
67.5	24.5	18	9.85	6.400
65.8	16.2	18	9 72	7.600

Kollodiumwolle für Zelluloid enthält immer etwas mehr β-Oxyzellulose als Schießbaumwolle; je niedriger der Stickstoffgehalt, desto mehr Oxyzellulose. Ein grösserer Prozentgehalt an Oxyzellulose macht oft das Zelluloid etwas trübe und unbeständig. Nach meinen zahlreichen Versuchen muß für die praktische Verwendung ein geringerer Gehalt an Oxyzellulose als 6 Prozent gefordert werden.

Die patentierten Verfahren zur Herstellung löslicher, harzartiger Massen aus Phenolen und Aldehyden u. dgl.

Von Dr. Kausch-Berlin*).

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
Firma Louis Blumer in Zwickau i. Sa.	D. R.-Patent Nr. 172877 (13. 4. 1902), franz. Patent Nr. 329982, brit. Patent Nr. 6823/1903	Man läßt Formaldehyd auf Phenol in molekularen Verhältnissen (d. h 1 Mol. Phenol auf 1 Mol. Formaldehyd) bei Temperaturen, die bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches erhöht werden, einwirken. Als Kondensationsmittel dient eine in der wässerigen Formaldehydlösung gelöste organische Oxysäure (Weinsäure) = schellackähnliches Harz.
Fabriques de Produits de Chimie Organique de Laire in Paris	D. R.-Patent Nr. 189262 (19. 7. 1905), franz. Patent Nr. 350180	Man erhitzt Phenolalkohole auf eine 100° übersteigende Temperatur am besten im Vakuum = Ersatz für natürliche Harze und Lacke.
Fabriques de Produits de Chimie Organique de Laire in Paris	Franz. Patent Nr. 361539	Man erhitzt die Phenol-Formaldehydkondensationsprodukte in Gegenwart oder Abwesenheit von Luft oder eines inerten Gases = Harzersatz.
Dr. Leopold Sarason in Hirschgarten b. Berlin	D. R.-Patent Nr. 193136 (5. 12. 1906)	Man löst in Phenol Harzsäuren oder Harze auf und läßt alsdann auf dieses Gemisch Formaldehyd einwirken = Harzähnliches Produkt.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld	D. R.-Patent Nr. 201261 (16. 4. 1907), österr. Patent Nr. 38663, schweiz. Patent Nr. 40639, franz. Patent Nr. 384425, brit. Patent Nr. 26317/1907, amerik. Patent Nr. 924449	Man läßt Formaldehyd oder Formaldehyd abspaltende Stoffe auf o-Kresol in Gegenwart von Säuren einwirken = Harzartige Kondensationsprodukte.
Firma Louis Blumer in Zwickau i. Sa.	D. R.-Patent Nr. 206904 (7. 12. 1907), österr. Patent Nr. 41480	Man läßt Formaldehyd oder Formaldehyd abspaltende Mittel auf reines o-Kresol bei Gegenwart von Alkalien als Kondensationsmittel zweckmäßig unter Luftabschluß längere Zeit in der Wärme einwirken = Harzartige Kondensationsprodukte.
Les Produits Chimiques de Croissy Limited in Paris	D. R.-Patent Nr. 210012 (9. 10. 1907), franz. Patent Nr. 390713	Die aus mehrwertigen aliphatischen Alkoholen und Aldehyden erhältlichen Aether läßt man bei etwa 80° C auf Phenole einwirken, trennt den hierbei regenerierten mehrwertigen Alkohol von dem entstandenen dicken Oel ab, wäscht dieses mit siedendem Wasser aus, entfernt das noch anhaftende Wasser durch Erwärmen bei etwa 100° C wieder, und verdickt das Oel durch Erhitzen auf etwa 150° C = Harzartiges Produkt.
Firma Louis Blumer in Zwickau i. Sa.	D. R.-Patent Nr. 217560 (17. 6. 1908)	Die aus Phenolen und Formaldehyd erhältlichen alkalilöslichen Kondensationsprodukte werden sauer oder alkalisch mit Oxydationsmitteln, wie Persulfaten oder Perboraten behandelt = Schellackersatz.
Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.	D. R-Patent Nr. 219209 (4. 6. 1907) u. Zusatzpatent Nr. 219728 (2. 2. 1908), schweiz. Patent Nr. 41910, franz. Patent Nr. 395657, brit. Patent Nr. 28009/1907	Man läßt Formaldehyd auf Phenole, auf o-Kresol, bei Gegenwart von neutralen, sauren oder alkalisch reagierenden Salzen als Kondensationsmittel unter Durchleiten von Wasserdampf oder Dämpfen solcher Mittel, die lösend auf das zunächst entstehende primäre Kondensationsprodukt wirken = Harzähnliche Stoffe.
Dr. L. Sarason in Berlin	D. R.-Patent Nr. 219570 (5. 3. 1908)	Auf das Gemisch von Formaldehyd mit isolierten Phenolen läßt man schwefelige Säure einwirken = Harzähnliche Stoffe.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld	D. R.-Patent Nr. 234744 (5. 3. 1910), amerik. Patent Nr. 1039859	Man unterbricht die Reaktion zwischen Formaldehyd und Phenolen in Gegenwart von Säure dadurch, daß man Salze der hydroschwefligen Säure oder Alkalisalze der Formaldehydsulfoxylsäure zusetzt = Schellackersatz.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld	D. R.-Patent Nr. 237786 (5. 3. 1910), amerik. Patent Nr. 1039858	Formaldehyd, seine Polymolekularen oder Formaldehyd abspaltende Stoffe werden auf Phenole in Gegenwart von Monochlorhydrin oder Dichlorhydrin einwirken gelassen = Schellackersatz.

*) Ergänzung zu den Aufsätzen in den „Kunststoffen“ 1. Jahrg., Nr. 9, S. 170/172 und 3. Jahrg., Nr. 16, S. 301/302.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
Dr. Gustav Mauthner in Lember	D. R.-Patent Nr. 247 181 (22. 9. 1909)	Man erhitzt Zellulose mit Phenolen in Gegenwart von Mineralsäuren als Kondensationsmitteln. Zweckmäßig unterbricht man die Reaktion nach der Bildung der zunächst entstehenden flüssigen oder nach der Bildung der plastischen Kondensationsprodukte, isoliert die Reaktionsprodukte und führt die flüssigen Kondensationsprodukte in die plastischen oder festen bezw. die plastischen in die festen durch Erhitzen über = Harzähnliche Stoffe.
Dr. Kurt Albert und Dr. Ludwig Berend Amöneburg b. Biebrich a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 254 411 (30. 11. 1910), franz. Patent Nr. 441 547, brit. Patent Nr. 1269/1912	Man führt die Kondensation von Phenolen und Formaldehyd (oder Formaldehyd abspaltenden Stoffen) in Gegenwart von natürlichen Harzen oder Balsamen, beliebigen Teersorten, verseifbaren fetten Oele, Wachsarten oder hochmolekularen Fettsäuren, oder Gemischen dieser Stoffe durch = Harzähnliche Stoffe.
Jonas Walter Aylsworth in East Orange, V. St. A.	D. R.-Patent Nr. 258 250 (11. 2. 1911), franz. Patent Nr. 436 192, brit. Patent Nr. 3497/1911 und 3498/1911, amerik. Patent Nr. 1 029 737	Die unlöslichen, unschmelzbaren Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd werden in zerkleinertem Zustande, zweckmäßig nach vorherigem Erhitzen, mit einem Phenol erhitzt und die Mischung solange unter Druck erhitzt, bis eine gleichmäßige Lösung entstanden ist, worauf das unveränderte überschüssige Phenol entweder durch Destillation entfernt oder durch Behandeln mit Formaldehyd oder Formaldehyd abspaltenden Stoffen nach bekannten Methoden ebenfalls in das harzartige Produkt übergeführt wird = Lösliche, schmelzbare, harzartige Stoffe.
Louis Helm in Lé Vésinet (Frankreich)	Oesterr. Patent Nr. 38 951, franz. Patent Nr. 392 395 u. Zusatzpatent Nr. 10 415	Man kondensiert Phenole und Aldehyde unter Anwendung von Aminen, (Anilin) Aminsalzen oder Ammonsalzen als Kondensationsmittel = Harz- oder Gummiersatzstoffe.
Les Produits Chimiques de Croissy	Franz. Patent Nr. 392 978	Man läßt Formaldehyd auf Phenole in Gegenwart verdampfender Stoffe (Benzol, Benzin, Kohlenwasserstoff, Alkohol, Aether, Tetrachlorkohlenstoff usw.) einwirken = Harzersatz.
Pagès Camus et Cie und Pierre Bardy	Franz. Patent Nr. 402 907	Man läßt auf die phenolhaltigen Oele der Holzdestillation die aldehydhaltigen Oele derselben Herkunft in Gegenwart eines Kondensationsmitteln einwirken = Kunstharze.
Compagnie Générale d'Électricité	Franz. Patent Nr. 406 686	Phenole werden mit Formaldehyd in Gegenwart von Zink- oder Aluminiumchlorid behandelt = Kunstharz.
Emmanuel Noa	Franz. Patent Nr. 419 061	Heißes, rektifiziertes Phenol, Wasser, Stärke und Salpetersäure werden gemischt und erhitzt, bis eine Lösung entsteht, der man Stearin- und eine Harzlösung zusetzt. Dann wird Formaldehyd und eine Mineralsäure zugesetzt = Künstlicher Lack.
Wallace Appleton Beatty	Franz. Patent Nr. 447 647	Auf die Kondensationsprodukte von Aseton mit Phenolen läßt man Formaldehyd in Gegenwart von Alkali oder Erdalkali oder dgl. bei 90—150° C. einwirken = Gummiersatz.
M. Frits Pollak	Franz. Patent Nr. 447 969, brit. Patent Nr. 13431/1912 und 18281/1912	Auf Phenole läßt man Trioxymethylen oder Polyoxymethylene einwirken = Harzersatzstoffe.
Byron Benjamin in Newyork	Brit. Patent Nr. 6363/1912	Hexamethylentetramin wird mit einem Phenol in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungsmittels, ohne Zusatz eines Kondensationsmittels erhitzt = Harzersatz.

Referate.

Die Fabrikation wasserdichter Stoffe (Gummizeitung).

I. Leinöl und Firnis für die Präparierung. – Die Hauptbestandteile der wasserdichten Stoffe sind: Leinöl bezw. Firnis, Lack, Farben und Gewebe. Das Leinöl wird aus den Samenkörnern der Leinpflanze gewonnen, die zerkleinerten Körner werden ausgepreßt. Hauptsächlich wird warm gepreßt bei einer Temperatur von ca. 90° C., wobei das Sameneiweiß gerinnt und das Wasser verdampft; das Oel läuft dann dünnflüssiger, reiner und in größeren Mengen ab, als wenn keine Wärme angewendet wird. Dieses Warmpressen ergibt etwa 25 bis 27 pCt. Oel, letzteres ist braungelb und hat einen übeln Geschmack. Beim kalten Pressen ist die Farbe hellgelb und dieses Oel hat einen milden, angenehmen Geschmack; die Ausbeute beträgt hiebei aber nur etwa 20 bis 22 pCt. Leinöl ist bei —20° noch flüssig; das spez. Gew. ist 0,93, bezw. 29—30° Bé bei 13° C. Wichtigste Bezugsquellen: Rußland, Holland und England. Verunreinigungen (Hanf- und Baumwollsamenöl, Fischtran) sind meist schwefelhaltig; beim Erhitzen mit Bleioxyd tritt dann schwärzliche Farbe auf. — Um ein schneller trocknendes Leinöl zu erhalten, werden dem kochenden Oele Metalloxyde zugesetzt, die mit dem Oel schnell trocknende Verbindungen bilden; dieses mit Metalloxyden gekochte Oel nennt man Firnis. — Zur Bereitung des gekochten Leinöl sowie des Firnisses nimmt man altes, gut abgelegertes, 1—2jähriges Oel. Zur Reinigung von schleimigen Teilen schüttelt man entweder mit heißem Wasser, heißer Kochsalzlösung oder Eisenvitriol; auch Durchfrierenlassen und Wiederauftauen ergibt schleimfreies Leinöl, oder man reinigt mit Schwefelsäure (2—2½ pCt. des Oels); nach 3—4 Stunden sind die Pflanzenschleimteile verkohlt, so daß das Leinöl schwarz erscheint; durch längeres Rühren tritt Klärung ein, oben ist helles, schleimfreies Leinöl, unten eine dunkle Schicht verkohlter Schleimteile; die untere Schicht wird abgelassen, zur oberen setzt man etwa 5 pCt. heißes Wasser, rührt und wiederholt das Waschen so lange, bis Lackmuspapier keine Schwefelsäure-Reaktion mehr gibt. — Eventuell wird das Leinöl noch gebleicht (in großen Glasgefäßen durch Sonnenlicht), besonders für helle, wasserdichte Stoffe. — Das gereinigte Leinöl wird nun entweder als gekochtes Oel oder als Firnis weiter verarbeitet. Kochen über offenem Feuer ist unangenehm (Prasseln, Ueberlaufen); besser ist Kochen mit überhitztem Dampf; letzterer wird vom Dampfkessel durch einen Ueberhitzer geleitet und endet in einer kupfernen Heizschlange. — Zur Herstellung von Firnis nimmt man für hellere Farben borsaures Manganoxydul (2—3 Teile auf 1000 Teile Oel), die zunächst mit etwa 10 Teilen Oel verrührt und dann in das schon stark erhitzte Leinöl unter starkem Rühren zugegeben werden; man läßt dann ½ Stunde bei 300° C. kochen. — Für dunkle Farben kann man auch Bleiglätte, Mennige oder Braunstein zusetzen (Glätte muß erst fein gemahlen werden); man muß dann 3 Stunden kochen und ständig rühren; die Zusätze sind vorher stark zu trocknen und noch heiß dem Oel zuzusetzen; beim Kochen empfiehlt es sich, mittelst Ventilator oder Luftpumpe beständig Luft in das kochende Oel zu bringen.

II. Für die Fabrikation der Lacke zu wasserdichten Stoffen kommen als Harze in Betracht: Kopal (am besten der harte, ostindische) und Bernstein; beide haben sehr hohen Schmelzpunkt. Die Bestandteile eines sehr guten Lackes sind: 100 Teile Firnis, 30 Teile Kopal bezw. Bernstein und 80 Teile Terpentinöl.

Kopallack. Zu dem in einem Kessel unter Rühren geschmolzenen Kopal wird etwa das doppelte Quantum an gekochtem Firnis gegeben; nach vollständiger Mischung wird das Ganze noch etwa 2 Stunden weiter gekocht. Ein Tropfen Lack, auf eine Glasplatte gebracht, muß hoch gewölbt bleiben und darf sich nicht stark ausbreiten; bei vollständiger Abkühlung muß er eine dicke, stark fadenziehende Masse bilden. — Man läßt den Lack auf 60—70° C. abkühlen und setzt dann Terpentinöl zu, bei Verwendung von weicherem Manilakopal weniger, bei härterem ostindischen Kopal mehr.

Prüfung: Spinnt sich eine Probe vom Spatel als dicker zäher Faden ab, so muß man mehr Terpentinöl zusetzen; läuft er zu lebhaft vom Spatel ab, so erwärmt man neuerdings, um das überschüssige Terpentinöl zu verdampfen. Ein guter Kopallack muß — in dünner Schicht auf eine Glasplatte gegeben — in 10—12 Stunden trocken sein.

Bernsteinlack wird analog hergestellt, nur ist größere Hitze notwendig. Man verwendet kleinere Stücke Bernstein, Abfälle der Drechslereien. Man benützt solchen für bessere Artikel (Badehauben, Badevorhänge), bei denen ein hochglänzender, glatter Spiegel erzielt werden soll.

Die Lacke sind in Deckelgefäßen aufzubewahren und vor der Verarbeitung auf Konsistenz zu prüfen, event. durch Terpentin wieder zu verdünnen.

Baumwollgewebe sollen gleichmäßig gewebt, nicht zu engmaschig sein, eine schöne Oberfläche zeigen und möglichst wenig Knoten enthalten. Die Gewebe sollen möglichst wenig Schlichte enthalten und dürfen nicht appretiert sein. Für helle Stoffe soll das Gewebe gebleicht sein. Eventuelle kürzere Webkanten sind abzureißen, da sonst die sackige Mitte zu viel Imprägniermasse erhält. Die Gewebe sind aufgerollt zu beziehen bezw. zunächst auf Holzrollen aufzurollen.

Beim Imprägnieren passiert der von der Rolle ablaufende Stoff zunächst zwei Walzen und gelangt nun in den mit der Imprägnierungsmasse angefüllten Behälter, von da, nachdem die überschüssige Masse durch Abstreichmesser entfernt ist, in die Trockenkammer (35 m lang, 2,2 m hoch, 6 m breit), die aus Doppelwänden und doppelter Decke mit isolierender Luftschicht und mit Doppelfenster versehen eingerichtet ist; Heizung erfolgt mit Dampf. Man trocknet 12 Stunden bei 60—70° C. Bei dichten engmaschigen Geweben imprägniert man einmal, bei weitmaschigen Stoffen erfolgt eine zweite Tränkung.

Farbe. Für Naturfarbe nimmt man bei gleichen Teilen von gekochtem Leinöl und Firnis noch 2,2 pCt. Lithopone und 7½ pCt. Kopallack, für Hellblau 25 pCt. Lithopone und 0,5 pCt. Blau, für Rosa 10 pCt. einer Rosafarbe.

Betteinlagen, Schweißblätter und Einlagesohlen. Die gebräuchlichste Farbe für Betteinlagen ist die graue, außerdem werden noch braune, gelbe und auch dunkelrote Farben verwendet. Die Mischung der Farbe für Grau besteht bei gleichen Teilen gekochtem Leinöl-Firnis aus ebenso vielen Teilen Kreide und Lithopone und je nach der Nüance aus mehr oder weniger vorher mit Leinöl gemahlenem Ruß (für mittelgrau genügt 0,1 Proz.). Braune Betteinlagestoffe erhalten bei gleichen Teilen gekochtem Leinöls und Firnis noch je 25 Proz. englisch Rot, Ocker und Lithopone, gelbe dagegen gleiche Teile gekochtes Leinöl, Firnis, Ocker und Lithopone; dunkelrote endlich einen Zusatz von 75 Proz. Lithopone und 25 Proz. türkisch Rot. — Die Betteinlagestoffe kommen nach dem Imprägnieren und Trocknen auf die Schleifmaschine, um eine saubere und glatte Oberfläche zu erhalten. Nach der ersten Grundierung ist der Stoff noch nicht vollkommen wasserdicht und hat außerdem durch das Schleifen eine unansehnliche Oberfläche bekommen; es folgt daher eine zweite Imprägnierung, dann Trocknen, hierauf dritter Ueberzug und wieder Trocknen. Die Aufwickelvorrichtung ist derart konstruiert, daß sich der an beiden Kanten beschnittene und mit Talkum leicht eingepuderte Stoff selbsttätig auf die mit zum Versand kommenden Wickelstöcke aufrollt. — Wasserdichte Schweißblätter kommen vielfach in Anwendung, sind jedoch seit längeren Jahren zum Teil durch gummierte Stoffe ersetzt. Zur Herstellung werden je zwei gestanzte Blätter an der Stelle, die später bei den Kleidungsstücken unter der Achsel befestigt wird, zusammengenäht. Um die durch die Nähnadel verursachten Löcher wieder zu dichten, wird nun diese Naht mit elastischem Kollodium (ein Teil Rizinusöl, fünf Teile Terpentin und 94 Teile Kollodium) mit einem Pinsel verstrichen, alsdann werden die zusammengenähten Schweißblätter über ein geeignetes, ausgehöhltes Brett umgelegt und nochmals mit Kollodium bestrichen und sind nun fertig, um dutzendweise in Kartons verpackt zu werden. — Der zur Fabrikation wasserdichter Einlagesohlen verwendete Stoff ist ein 2—3 mm starkes Filztuch von blauer, roter oder brauner Farbe. Die Imprägnierungs-Mischung besteht aus gleichen Teilen Schwarzlack, gekochtem Leinöl mit Zusatz von 2,5 Proz. Bleiglätte und 5 Proz. Pariser Blau, zu dem nach dem Kochen ½ Proz. Salpetersäure hinzukommt, und Firnis, ferner einem Zusatz von 150 Proz. Kreide und 7½ Proz. Ruß als Grundierung, während die nach dem Trocknen und Schleifen aufgetragene Mischung aus Firnis mit einem Zusatz von 20 Proz. Ruß besteht. Die Imprägnierung wird mittels eines besonderen Apparates nur von einer Seite vorgenommen; der imprägnierte Filzstoff gelangt in die Trockenkammer, dann wird er auf der Schleifmaschine geschliffen, erhält noch einen Ueberzug und ist nun fertig zum Ausstanzen, wozu man aus bestem Stahl hergestellte Stanzmesser in etwa 20 verschiedenen Größen für Damen-, Herren- und Kindereinlagesohlen verwendet.

Wagendecken, Dynamitbeutel, Eisbeutel u. a. Die wasserdichten Wagendecken werden entweder als Teerdecken oder als gefirnißte Decken oder als naturell gebeizte Decken hergestellt. Für die Teerdecken muß der Teer vorher gekocht werden, zweckmäßig in einem geschlossenen Destillierapparat; man erhitzt bis 300° C. und läßt dann abkühlen, worauf man in geeignete Gefäße abfüllt; letztere gelangen bis zur weiteren Verarbeitung in einen gut warm erhaltenen Raum. Das Gewebe für Teerdecken besteht bei den besten Sorten aus reinem groben Leinenstoff, bei den Mittelsorten aus grobem Leinenfaden, mit Jute durchschossen, und endlich bei ordinären Waren nur aus Jutegeweben. — Während der Imprägnierung wird der Teer in einem doppelwandigen, mit Dampf geheizten Behälter heiß erhalten. Das Trocknen geschieht nicht in geheizten Trockenkammern, sondern am zweckmäßigsten an der Luft, weshalb es am bequemsten ist, den Apparat zur Imprägnierung auf einem Trockenboden aufzustellen; je nach der Qualität wird das Imprägnieren ein- oder zweimal vorgenommen. — Zur Herstellung gefirnißter (auch kautschukiert genannter) Wagendecken bedient man sich eines Firnisses; dessen Grundierung besteht aus gleichen Teilen gekochtem Leinöl, Firnis und Kaolin mit einem Zusatz von 1 Proz. Ruß, während man als Ueberzug nach dem Trocknen Schwarzlack mit einem Zusatz von 25 Proz. Terpentin verwendet. Es empfiehlt sich, die Trocknung nicht in der Hitze, sondern auf dem Boden, also an der Luft vorzunehmen; die hiezu nötige längere Zeit ergibt dafür aber auch Decken von größerer Geschmeidigkeit, da der Trockenprozeß, d. h. der Uebergang des Firnisses in einen harzartigen Körper, allmählich vor sich geht. — Bei den naturgebeizten oder chemischpräparierten Wagendecken erleidet die Farbe der Gewebestoffe keine Veränderung, ihre Haltbarkeit ist, da nur sehr wenig Hitze zur Trocknung nötig ist, bedeutend größer. Bei der Grundierung verwendet man eine Beize, bestehend aus 100 Teilen Wasser mit einem Zusatz von 6 Proz. Bleizucker und 12 Proz. schwefelsaurer Tonerde. Nach dem Kochen läßt man das Ganze bis zur vollständigen Klärung stehen, bevor man zur Imprägnierung schreitet. Nach dem Trocknen (bei mäßiger Temperatur bezw. auf dem Trockenboden) erhalten die Stoffe einen Seifenüberzug, bestehend aus 100 Teilen Wasser mit einem Zusatz von 15 Proz. Seife, 2 Proz. dickem Firnis und 5 Proz. Paraffin. Nach diesem Seifenüberzug und nach erfolgter Trocknung bekommen diese Decken je nach der Dichtigkeit der Gewebe noch einen abermaligen Beizen- bezw. Seifenüberzug und sind dann nach dem nochmaligen Trocknen fertig. Diese chemisch gebeizten Decken werden außer in Naturellfarbe auch in brauner bezw. grünlicher Farbe geliefert, man verwendet hiezu vor dem Imprägnieren gefärbte Gewebe. Diese braun gefärbten und wasserdichten Stoffe finden eine ausgedehnte Verwendung in der Armee zur Herstellung von Brotbeuteln, Taschen und Unterlagestoffen im Biwak, ferner zur Fabrikation von Strand- und Turnschuhen. Eine weitere Verwendung finden die gefirnißten Deckenstoffe zur Konservierung von Pferde- und Kuhdecken.

Die zur Aufnahme der Dynamitpatronen verwendeten Holzkasten erhalten beim Versand, um sie gegen Feuchtigkeit zu schützen, eine wasserdichte Umhüllung, sog. Dynamitbeutel, die zum Teil aus gummierten Stoffen bestehen, zu denen man aber vielfach auch andere wasserdichte Stoffe verwendet. Zur Herstellung dieser Dynamitbeutel dient ein ungebleichter, ziemlich dicht gewebter Baumwollstoff; er wird imprägniert mit einer Mischung, bestehend aus gleichen Teilen Firnis, gekochtem Leinöl, Kreide und Lithopone mit einem Zusatz von etwas Ruß, um hiedurch eine dem grau gummierten Stoff ähnliche Farbe zu erzielen. Die Bearbeitung besteht aus Grundierung, Trocknen, Schleifen, dann folgt ein Ueberzug mit derselben Mischung wie bei der Grundierung; nach nochmaliger Trocknung wird der Stoff alsdann entsprechend der Größe des Holzkastens zugeschnitten und geklebt. Der letzte Teil wird in der Dynamitfabrik, nachdem der Beutel über die Kasten gestreift wurde, zusammengeklebt, wozu der betreffende Klebstoff mitzuliefern ist. Der Klebstoff wird entweder so hergestellt, daß man 1 kg Kautschuk in 5 kg Benzin, ferner 1,5 kg Harz in 5 kg Benzin löst und nach vollständiger Lösung beide Teile zusammen verrührt, oder man verwendet als Klebstoff gereinigte und später sehr dünn kalanderte Guttapercha. — Sowohl zum Einpacken der Dynamitpatronen als zum Auslegen der Dynamitkästen verwendet man eigens für diesen Zweck hergestelltes wasserdichtes Papier; es erhält eine Imprägnierung, bestehend aus 100 Teilen Paraffin, gelöst in 50 Teilen Benzin. — Für Eisbeutel verwendet man einen Firnis mit einem Zusatz von 10 Proz. Paraffin; die Bearbeitung besteht in einer zweimaligen Imprägnierung, wobei der Stoff nach der ersten noch geschliffen werden muß.

Verbandstoffe, Kleider, Säcke, Schläuche u. a. wasserdichte Verbandstoffe finden z. B. Anwendung bei den sog. Prießnitzschen Umschlägen, bei denen es sich darum handelt, ein Durchdringen der Feuchtigkeit nach außen zu verhindern. Auch der sog. Billroth-Battist (nach dem Wiener Professor Billroth benannt) gehört hieher. Der Baumwollstoff ist je nach Qualität engmaschig mit dünnen Fäden oder weitmaschig mit dicken Fäden. Die Verbandstoffe werden fast nur in gelb-bräunlicher Farbe hergestellt, deren Mischung aus reinem Firnis mit einem Zusatz von 15 Proz. Ocker und 3 Proz. englisch Rot besteht. Die besseren Qualitäten werden nach der Imprägnierung geschliffen und bekommen nachher noch einen Ueberzug. Die Verbandstoffe sind sorgfältig zu trocknen,

damit sie nicht durch die Blutwärme kleben. Vor dem späteren Gebrauch empfiehlt es sich auch, diese Verbandstoffe mit Talkum nochmals leicht einzustäuben und mit einem reinen Tuch abzureiben. — Die Fabrikation wasserdichter Kleidungsstücke bildet in vielen Fabriken eine Spezialität. Man kann die Kleider vor dem Imprägnieren in allen Teilen fertig nähen oder die Stoffe vor dem Nähen erst einer einmaligen Imprägnierung unterwerfen. Nach der ersten Methode werden die aus der ungebleichten, rohen Baumwolle fertiggenähten Kleider mittelst einer in die betreffende Flüssigkeit getauchten Bürste imprägniert; die Mischung für gelbe Imprägnierung besteht aus gleichen Teilen dickem und dünnem Firnis mit Zusatz von 20 Proz. Kopallack, 2 Proz. Ocker und 4 Proz. Lithopone; die schwarze Imprägnierung ist dieselbe wie bei Wagendecken. Das Trocknen erfolgt möglichst ohne Hitze, dann folgt zweiter Anstrich. — Nach der zweiten Methode wird der einmal imprägnierte Stoff, nachdem er getrocknet ist, zugeschnitten und genäht. Durch Imprägnieren mit gelber Mischung auf der einen Seite und nachheriges Schwarzstreichen von der äußeren Seite erhält man Kleider, die innen gelb und außen schwarz sind. — Eine dritte Art der Imprägnierung besteht in der chemischen Beize von fertiggenähten Kleidern; man taucht z. B. Hosen in Behälter mit Imprägnierungsmischung, läßt solche sich vollsaugen und dann durch eine Wringmaschine gehen. Eine zweimalige Tränkung mit Beize- und Seifenmischung genügt.

Um Säcke, die zum Transport von Zucker dienen, wasserdicht zu machen und diese gegen Feuchtigkeit zu schützen, stellt man sich eine Mischung her, bestehend aus 100 Teilen Wasser mit einem Zusatz von 10 Proz. Stärke, 5 Proz. Harz, 2½ Proz. Pottasche und 2½ Proz. gekochtem Leinöl; hiebei wird zuerst die Stärke in einem Teil Wasser verrührt und dann die Pottasche hinzugefügt; in einem besonderen Behälter erwärmt man das schon vorher gekochte Leinöl und läßt darin das Harz schmelzen; dazu fügt man unter starkem Rühren die in Wasser gelöste Stärke und Pottasche. Zum Imprägnieren breitet man das für die Säcke bestimmte Jutegewebe auf einem langen Tische aus und bestreicht solches mit einer Bürste. Vor dem Tische befindet sich das für die Innenseite der Säcke bestimmte aufgerollte Baumwollgewebe; letzteres wird, nachdem das Jutegewebe imprägniert ist, darüber gezogen und mittels einer trockenen Bürste durch Streichen darauf befestigt; das so erhaltene Doppelgewebe gelangt nun entweder in die Trockenkammer, worin es eine Nacht bei einer Temperatur von 30—40° C. hängen bleibt oder man läßt es einige Tage auf dem Trockenboden in der Luft trocknen; diese einmalige Imprägnierung genügt vollkommen. — Um Hanfschläuche, welche der Billigkeit halber viel statt der gummierten Schläuche verwendet werden, wasserdicht zu machen, stellt man eine Imprägnierungsmischung her von Paraffin in 2—3 T. Benzin. Die zu imprägnierenden Schläuche müssen gut trocken sein. Die Imprägnierung darf nicht bei offener Leuchtflamme und auch nur mit einem verschlossenen Mischungsbehälter vorgenommen werden, der am Ein- und Ausgange je einen Schlitz zum Durchlassen des zu tränkenden Hanfschlauches besitzt. — Zum Schlusse seien noch Feuereimer erwähnt, die der Hauptsache nach aus einem schweren, kräftigen Baumwollstoff oder auch aus einem stärkeren Hanfgewebe bestehen. Zur Imprägnierung dient eine dickflüssige Lackfarbe von brauner, roter oder auch schwarzer Farbe, mit der diese Eimer zwei- bis dreimal gestrichen werden. Derartige, 10—15 Liter fassende Feuereimer besitzen bei verhältnismäßig geringem Gewicht eine große Widerstandsfähigkeit gegen Stoß und Fall. -s.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch. (Patentklasse 8).

Britisches Patent Nr. 19787/1913. Carl Rößler in Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Lederstoffen. Lederabfälle werden im Gemisch mit nichtfaserigen, körnigen Stoffen gemahlen und mit einem Bindemittel behandelt. K.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-P. 276013 vom 14. XI. 1912. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zum Erzielen haltbarer weißer Färbung an aus primärer Azetylzelluloselösung ausgefällten Gebilden. Bisher ist es noch nicht gelungen, brauchbare Gebilde aus primärer essigsaurer Azetylzellulose-Lösung in haltbarer weißer Färbung herzustellen. Es wurde nun gefunden, daß man dieses Ziel dadurch erreichen kann, daß man der primären Azetylzellulose-Lösung geeignete aromatische Säuren, Säureester, Aether oder deren Gemenge zusetzt, die weder Lösungsmittel für Azetylzellulose sind, noch auf primäre Azetylzellulose-Lösung zersetzend einwirken, diese Mischung kurze Zeit erwärmt, bis sie völlig klar ist, und die daraus in bekannter Weise durch Fällung mit Wasser, wäßrigen Salzlösungen oder anderen Fällungsmitteln hergestellten Gebilde, z. B. Fäden, Folien, Flaschenkappen usw., auswäscht. Beim Auswaschen nimmt die Azetylzellulose eine gleichmäßige und dauernde, auch nach dem Auftrocknen haltbare Weißfärbung an. Werden den Lösungen Farbstoffe zugesetzt oder die ausgefällten weißen Gebilde in gequollenem Zustande mit Farbbädern behandelt, so erzielt man undurchsichtige, farbige Gebilde. Durch Zusatz geeigneter Mittel zum Geschmeidigmachen läßt sich die Elastizität der Azetylzellulose-Gebilde beliebig beeinflussen. Man verfährt z. B. in folgender Weise, die aber abgeändert werden kann: Primäre Azetylzellulose-Lösung, z. B. bereitet nach dem Verfahren der Patentschrift 203178, wird mit 3 bis 10 Prozent benzoesaurem β-Naphthyl (Benzonaphthol), 1 bis 5 Prozent weinsaurem Aethyl und 0,5 bis 5 Prozent Oelsäure versetzt und unter häufigem Umrühren ¼ bis ½ Stunde mäßig erwärmt, bis die Mischung völlig klar ist. Aus dieser Mischung stellt man dann die gewünschten Gebilde usw. dar, die in bekannter Weise entsäuert werden und dabei die Weißfärbung annehmen. Gleiche Ergebnisse erhält man, wenn an Stelle von Benzonaphthol aromatische Säuren, Säureester, Aether oder deren Gemenge, z. B. Benzoesäureäthylester, Benzoesäuremethylester, Benzoesäurepropylester, Phthalsäure, Anisol oder Benzylchlorid usw. in etwa gleichen Mengen zugesetzt werden. Statt die betreffenden Säuren, Ester oder Aether der fertigen primären Azetylierungslösung zuzusetzen, kann man sie auch dem Azetylierungsgemisch einverleiben und sie den Azetylierungsprozeß mit durchmachen lassen. S.

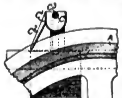
D. R.-P. 274920 Kl. 120 vom 18. V. 1913. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Reinigung von Zyklohexan und seinen Homologen. Es wurde gefunden, daß man leicht, glatt und gefahrlos Zyklohexan und seine Homologen, wie z. B. Methylzyklohexan, von ungesättigten Beimengungen befreien und diese zugleich als solche, d. h. in einer für unmittelbare Verwendung geeigneten Form wiedergewinnen kann, wenn man das zu reinigende Zyklohexan bei niedriger Temperatur mit flüssiger schwefliger Säure oder Lösungen dieser Säure behandelt. Reines Zyklohexan bleibt dann als obere Schicht auf der Lösung der Verunreinigungen in flüssiger schwefliger Säure stehen und kann durch Abtrennen gewonnen werden. Aus der Lösung lassen sich die Verunreinigungen, z. B. die beigemengten ungesättigten Kohlenwasserstoffe, leicht wiedergewinnen. Es werden z. B. 100 Teile eines etwa 20 pCt. ungesättigte Verunreinigungen enthaltenden Zyklohexans mit 125 Teilen flüssiger schwefliger Säure kräftig durchgeschüttelt. Dann wird die das Zyklohexan enthaltende obere Schicht abgetrennt. Nach Bedarf wird das Ausschütteln wiederholt. An Stelle des Ausschüttelns kann natürlich auch die Extraktion in einer der üblichen Weisen treten, wobei das Extraktionsmittel flüssige schweflige Säure ist. Aus der abgetrennten unteren Schicht wird die schweflige Säure durch Absieden entfernt, die Verunreinigungen bleiben als Rückstand. S.

D. R.-P. 275165 vom 17. III. 1912. Zus. z. D. R.-P. 256856. C. F. Boehringer & Söhne in Mannheim-Waldhof. Verfahren zur Herstellung von chlorierten Produkten aus Fetten, Oelen und Wachsen, Balsamen und Harzen, dem Erdöl und seinen Fraktionen, dem Paraffin sowie den Erd- und Montanwachsen. Bei dem Verfahren des Hauptpatentes (s. Kunststoffe 1913, Seite 136) macht sich der Uebelstand geltend, daß die Chlorierung langsam fortschreitet, so daß die Erzeugung hochchlorierter Produkte längere Zeit in Anspruch nimmt. Es wurde festgestellt, daß sich zur Abkürzung der zur Chlorierung benötigten Zeit die bei Chlorierungen üblichen Kontaktkörper, z. B. Eisenchlorid, Aluminiumchlorid, Cer- und Vanadinchlorid, Jod, Chlorjod usw. verwenden lassen. In manchen Fällen beschleunigen diese Körper den Chlorierungsvorgang so stark, daß ein Abbau des zu chlorierenden Produktes stattfindet, man wird dann zweckmäßig die betreffenden Katalysatoren erst dann zusetzen, wenn sich die Aufnahme des Chlors zu verlangsamen beginnt. Ein Lösungsmittel braucht bei der Chlorierung nicht von Anbeginn der Operation an anwesend zu sein, sondern erst zugesetzt zu werden, wenn die Reaktionsmasse zu zähflüssig wird. S.

D. R.-P. 275166 vom 17. III. 1912. Zus. z. D. R.-P. 256856. C. F. Boehringer & Söhne in Mannheim-Waldhof. Verfahren zur Herstellung von chlorierten Produkten aus Fetten, Oelen und Wachsen, Balsamen und Harzen, dem Erdöl und seinen Fraktionen, dem Paraffin sowie den Erd- und Montanwachsen. Nach dem Verfahren des Hauptpatentes (s. Kunststoffe 1913, S. 136) wird zur Herstellung der dort angegebenen hochchlorierten Produkte Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Es hat sich ergeben, daß an dessen Stelle auch andere organische Lösungsmittel wie z. B. Methyl- und Aethylalkohol, Glyzerin, Azeton, Chloroform, Hexachloräthan, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Naphthalin, Phenol, ätherische Oele usw. verwendet werden können. Diese Lösungsmittel bleiben bei dem Chlorierungsprozeß entweder unverändert oder sie nehmen an der Reaktion teil. Im ersteren Falle kann man sie nach beendeter Operation auf eine der üblichen Methoden wiedergewinnen. Im anderen Falle werden die unter dem Einfluß des Chlors entstandenen Umwandlungsprodukte der Lösungsmittel entweder auf einem der üblichen Wege von den chlorierten Fetten, Oelen usw. abgetrennt und für sich verwertet, oder aber man läßt sie in dem Reaktionsgemisch, wodurch für verschiedene Verwendungszwecke der chlorierten Fette, Oele usw. sich besondere Wirkungen erzielen lassen, weil die so gebildeten Gemische in Bezug auf Schmelzpunkt, Refraktionsvermögen, Farbe, Dichtigkeit und dergl. Vorteile vor den unvermischten Chlorfetten, Chlorölen usw. aufweisen. Es lassen sich natürlich auch die in den Zusatzpatenten 258156 und 275165 beschriebenen reaktionsbeschleunigenden Maßnahmen anwenden. S.

Britisches Patent Nr. 849 v. J. 1913. Edmund Joseph Byrne in London. Vorrichtung zum Koagulieren von Kautschukmilch. Ueber einer Trommel A, einem Bande oder dergleichen befindet sich ein Behälter c, der mit Kautschukmilch gefüllt wird. Diese gelangt durch einen Schlitz e^1 in eine Rinne c^2 und von dort auf die Trommel A. Da der Behälter sowohl wie die Rinne ebenso

breit ist wie die Trommel A wird die ganze Oberfläche der Trommel mit Kautschukmilch überzogen. Durch irgend eine Vorrichtung wird das Koagulieren bewirkt, z. B. durch Heizung der Trommel, Aufblasen von warmer Luft, Rauch usw. Damit die Rinne entsprechend der zunehmenden Dicke der Kautschukschicht sich einstellen kann, ist der Behälter c um einen Zapfen drehbar gelagert. Ein Ueberlaufrohr c^1 leitet einen etwaigen Ueberschuß von Kautschukmilch in einen Sammelbehälter. H.



Oesterreichisches Patent 64685. Farbenfabriken vorm. Friedr. Beyer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Derstellung von β-γ-Dimethylerythren. Beim Erhitzen von Pinakon mit einer sehr kleinen Menge Schwefelsäure entsteht vorzugsweise β-γ-Dimethylerythren, während die Bildung von Pinakolin ganz in den Hintergrund tritt. An Stelle von Schwefelsäure kenn man euch ganz geringe Mengen aliphathischer oder aromatischer Sulfosäuren verwenden. Es werden z. B. 1000 Teile Pinakon mit 0,1 Teil verdünnter Schwefelsäure (20%) versetzt und im Oelbade auf 130—140° erhitzt. Es tritt lebhaftes Aufsieden ein und es destillieren etwas unverändertes Pinakon, etwas Wasser und Pinakolin, der Hauptsache nach aber β-γ-Dimethylerythren über. Durch gleichseitiges Zutropfenlassen von Pinakon bleibt die Konzentration der Schwefelsäure konstant. Das β-γ-Dimethylerythren reinigt man durch fraktionierte Destillation. Statt Schwefelsäure kann man auch einige Kristalle Naphthalin-1.5-disulfosäure oder Methandisulfosäure verwenden. (Auch schweiz. P. 64827.) S.

Schweizerisches Patent Nr. 64900. Benno Borzykowski in Berlin. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Gebilden aus Viskose. Viskoselösung wird in geformtem Zustande mit einer angesäuerten Lösung von Mineralsalzen und organischen Nitrosobasen (z. B. p-Nitrosodimethylanilin) zusammengebracht. K.

Schweizerisches Patent 64934. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Derstellung von Isopren. Fraktionen von Petrolbenzin, welche im wesentlichen aus Pentanen, also aus Normalpentan und Isopentanen bestehen, werden mit Chlor in der Weise behandelt, daß der Hauptsache nach Monochlorderivate entstehen. Diese werden durch Destillation von weiter chlorierten Produkten und unveränderten Kohlenwasserstoffen befreit. Das erhaltene Gemisch der Monochlorderivate wird hierauf mit halogenwasserstoffabspaltenden Mitteln behandelt, wobei ein Gemisch entsteht, welches praktisch aus Trimethyläthylen und den anderen Amylenen besteht. Dieses Olefingemisch wird mit Salzsäure behandelt, wobei in der Kälte nur das Trimethyläthylen Salzsäure addiert und in das 2-Chlorisopentan übergeht. Das zurückbleibende Gemisch der drei anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffe wird isomerisiert, z. B. durch Erhitzen, zweckmäßig in Gegenwart von Katalysatoren, wodurch wiederum Trimethyläthylen entsteht, an welches wieder Salzsäure angelagert wird. Gegebenenfalls werden mit dem jeweiligen Rückstand an Kohlenwasserstoffen diese Operationen der Isomerisation und Salzsäureanlagerung noch ein oder mehreremale wiederholt. Alsdann führt man das 2-Chlorisopentan durch Behandeln mit Chlor in Dichlorisopentane und diese schließlich durch Salzsäureabspaltung in Isopren über. (D. R.-P. 275199 vom 12. VI. 1912.) S.

Amerikanisches Patent Nr. 1089482. Fritz Laarmann in Dresden. Verfahren zur Herstellung eines elastischen Schaumes aus flüchtigen Lösungen. Man bringt die flüchtige Lösung eines elastischen Stoffes in einen luftdichten Kessel, verschließt ihn hermetisch, wodurch die Lösung in die Form eines Schaumes übergeht, worauf dieser vulkanisiert wird. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1087904. Albert H. Henderson in Baltimore (Maryland) (The Henderson Rubber Company in Baltimore in Maryland). Behandlung der festen Nebenprodukte des Tierreiches von mehr oder weniger faseriger Struktur. Die Stoffe werden in einer Kochsalzlösung, Wasser und Glyzerin durch ein Oelbad erhitzt. K.

Amerikanisches Patent 1087261. C. Ruder in Wendsbeck. Verfahren zur Herstellung von Isopren. Terpineol oder Terpinhydrat oder Oele, welche die beiden Verbindungen enthalten, werden durch direktes geeignetes Erhitzen in Isopren übergeführt. Es ist nicht erforderlich, ein wasseraustreibendes Mittel zuzusetzen, welches katalytisch wirkt. Das Material wird zum starken Kochen gebracht, der Apparat ist so gebaut, daß die Dämpfe bei gewöhnlichem, vorzugsweise vermindertem Atmosphärendruck über eine glühende Spirale gehen. Das entstehende Isopren wird zunächst durch einen leicht angewärmten Rückflußkühler geleitet und dann in einem absteigenden Kühler kondensiert, die Fraktionen von hohem Siedepunkt fließen in den Apparat zurück. Das erhaltene rohe Isopren wird durch fraktionierte Destillation gereinigt, nachdem es durch Destillation über Natrium von Terpineol befreit ist. S.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

Französisches Patent Nr. 467296. Laurits Petersen-Hvild. Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen mittels Kasein. Frisch gefälltes Kasein wird mit einem porösen Stoff oder dgl., der geeignet ist, das Zusammenkleben der einzelnen Kaseinteilchen beim Trocknen zu verhindern, gemischt. Als solche Stoffe kommen Kreide, Infusorienerde usw. in Betracht K.

Oesterreichisches Patent Nr. 65038. Maurice Kind in Camden. Vorrichtung zum kontinuierlichen Kühlen zur Erstarrung zu bringender flüssiger Stoffe, wie Gelatine, Leim oder dgl. Die Vorrichtung weist einen als Gießform ausgebildeten, in einer Kühlkammer angeordneten, endlosen Riemen auf und wird der Luftstrom im Kreislauf, nachdem er die Gelatine oder dgl. bespült hat, in geeigneter Weise wieder gekühlt und von neuem der Gelatine oder dgl. zugeführt, wobei zweckmäßig die der Kühlkammer am Beginn des Kühlprozesses zuzuführende Luftmenge filtriert wird, um sie möglichst steril zu machen. K.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-P. 275882 vom 27. IV. 1912. Dr. P. von Weimarn in St. Petersburg. Verfahren zur Ueberführung von Zellstoffen aller Art in den Zustand verschiedenartiger plastischer oder gallertartiger Massen oder einer kolloidalen Lösung. Es wurde gefunden, daß die neutralen Salze in ihrer Gesamtheit den Zellstoff (z. B. Watte, Papier) sowohl in einen gallertartig-plastischen Zustand, als auch in den Zustand einer kolloidalen Lösung zu bringen vermögen, wenn man dafür Sorge trägt, daß die Arbeitsbedingungen (Konzentration, Druck, Temperatur, Einwirkungsdauer) den Eigenschaften des jeweilig verwendeten Salzes angepaßt werden. Je löslicher das Salz ist (diese Eigenschaft steht in engem Zusammenhang mit der Hydratation), d. h. je weiter die Konzentration der Lösung getrieben werden kann, desto leichter lösbar ist in dieser Lösung der Zellstoff. Daraus folgt, daß man vor allem bestrebt sein muß, die Löslichkeit künstlich, z. B. durch Erhöhung des Druckes, eventuell gleichzeitige Erhöhung von Druck und Temperatur usw., zu steigern. Da der Zellstoff vor Uebergang in den Zustand einer kolloidalen Lösung verschiedenartige plastische oder gallertartige Zwischenzustände annimmt, so kann man durch Einstellung des Lösungsvorganges in einem beliebigen Stadium stets die gewünschte Zustandsform erhalten. Die praktische Ausführung des Verfahrens ist sehr einfach. Man füllt z. B. ein Gefäß mit Wasser an, bringt sodann den Zellstoff, z. B. in Form von Watte, in einer Menge von etwa 3 g auf je 100 ccm Wasser hinein und setzt ein Salz (z. B. Strontiumjodid, Bariumrhodanid und dergl.) unter Erwärmung des Gefäßinhaltes zu. Bei genügender Konzentration und entsprechender Temperatur beginnt die Ueberführung der Watte in einen gallertartig-plastischen Zustand. Diese Ueberführung geht unter Umständen schneller vor sich, wenn man den Inhalt des Gefäßes durchmischt. Will man den Zellstoff in einer bestimmten Zustandsform erhalten, so unterbricht man zu entsprechendem Zeitpunkt das Heizen und die Salzzugabe, kühlt ab, wartet die Bildung eines Niederschlages ab, gießt die Lösung von dem Niederschlag und wäscht letzteren mit Wasser, Spiritus oder einer anderen Flüssigkeit, welche geeignet ist, das absorbierte Salz zu entfernen. Die Auswaschflüssigkeiten und die abgezogene Lösung werden von neuem für den Prozeß verwertet, nachdem man die Konzentration erhöht bezw. das Salz eingedampft hat. Anstatt die Bildung eines Niederschlages abzuwarten, kann man die Lösung, beispielsweise mittels Wassers, verdünnen und die gallertartige Substanz von der verdünnten Lösung durch Filtration abscheiden. Will man dagegen eine kolloidale Lösung erhalten, so setzt man das Erwärmen und das Zusetzen von Salz so lange fort, bis der Lösungsvorgang beendet ist. Aus dieser kolloidalen Lösung kann man Zellstoff in den verschiedensten gallertartigen Zustandsformen durch sehr verschiedene Mittel zurückgewinnen, z. B. durch Verdünnung mittels Wasser, Spiritus, Salzlösungen, durch Eingießen der Zellstofflösung in diese Flüssigkeit usw. Für gewisse Salze, z. B. Natriumjodid, Kalziumbromid und -jodid, Strontiumjodid, Barium-, Kalzium-, Strontium-, Natriumrhodanid und andere, kann das beschriebene Verfahren bei Atmosphärendruck durchgeführt werden, während für andere Salze, z. B. Chlornatrium, Chlorkalium, Natriumsulfat usw. ein erhöhter Druck nötig ist. Die Druckerhöhung kann hierbei durch ein beliebiges bekanntes Verfahren erreicht werden, z. B. durch Verwendung von komprimierten Gasen, durch Ausführung des Verfahrens in einem geschlossenen Behälter usw. Lösungen der Zinksalze und der Rhodanide von Ammonium und Kalium, des Kaliumjodids und Kalium-Bariumquecksilberjodids sind ausgeschlossen. S.

D. R.-Patent Nr. 275160 vom 24. VII. 1912. Dr. Welther Wolff & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Es wurde gefunden, daß verschiedene, wohldefinierte Verbindungen des Kaseins und anderer Eiweißkörper sich ganz besonders gut zur Herstellung plastischer Massen eignen. Durch das Patent 247189 sind unter anderem Erdalkalisalze der Metaphosphorsäureverbindungen der Eiweißkörper bekannt geworden, ferner sind im Patent 253839 Trikalziumphosphateiweißverbindungen und im Patent 272517 Eiweißverbindungen von Phosphaten, Sulfaten und Silikaten und Karbonaten der alkalischen Erden und Metalle beschrieben, die sich zur Darstellung plastischer Massen verwenden lassen. Diese Substanzen werden entweder bei ihrer Darstellung in eine solche Konzentration gebracht, oder aber auch nach dem Trocknen und Mahlen mit einer solchen Menge Wasser versetzt, daß sie mit oder ohne Zusatz eines Härtemittels, wie Formaldehyd, Trioxymethylen, Hexamethylentetramin oder Tannin und sonstiger Gerbstoffe, bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Anwendung von Hitze

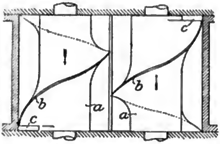
in Formen gepreßt oder ausgewalzt werden können. Die erhaltenen Preßstücke zeigen einen hohen Grad von Härte und Elastizität und lassen sich wie Horn bearbeiten. Sie können auch nachträglich noch einer Behandlung mit einem Härtungsmittel unterworfen werden. Ferner kann die Pressung im Vakuum vorgenommen werden, wodurch die in der zu pressenden Masse befindliche Luft, welche störende Blasen in den Preßstücken veranlassen kann, entfernt wird. Durch stärkeres Erwärmen bei oder nach dem Pressen kann eine größere Härte erzielt werden. Selbstverständlich können dem zu pressenden Material Zusätze aller Art gemacht werden, z. B. Glyzerin, Erd- oder Anilinfarbstoffe, Füllstoffe, wie Schwerspat, Zinkweiß, Lithopon, Bleiweiß, Holzmehl oder Holzschliff u. dgl. m. Es lassen sich mit Hilfe der obenerwähnten Verbindungen also alle möglichen plastischen Massen und Gemische herstellen. Verwendet man die Substanzen der Patente 247189, 253839 und 272517 für sich oder miteinander gemischt, so erhält man durchscheinende bis durchsichtige Preßlinge oder Walzstücke, die sich als Hornersatz vorzüglich verwenden lassen. Bemerkenswert ist, daß die aus den Substanzen nach Patenten 253839 und 272517 ohne fremde Zusätze hergestellten Preßlinge einen Gehalt an anorganischen Salzen von 30 bis 50 Prozent besitzen können, ohne dabei undurchsichtig zu werden. Dieser Gehalt an gebundenen anorganischen Salzen bedingt eine wesentliche Erhöhung der Festigkeit und der Wasserunlöslichkeit der gepreßten Stücke. Beispiel: 20 kg kolloidales Trikalziumphosphat-Kasein, erhalten nach Patent 253839, werden mit ungefähr 8 kg Wasser, dem die nötige Menge eines Anilinfarbstoffes zur Erzielung der gewünschten Färbung zugesetzt ist, in einer Kugelmühle fein gemahlen. Die pulverförmige Masse wird in Formen gefüllt und kräftig gepreßt. Die so erhaltenen Preßlinge werden mittels Formaldehyd gehärtet. Wendet man mittels verschiedener Anilinfarben gefärbte Massen zusammen an, so kann man Schildpatteffekte erhalten. Die gehärteten Stücke lassen sich leicht polieren. K.

D. R.-Patent Nr. 275857 vom 3. VI. 1913. Hans Blücher in Leipzig und Ernst Krause in Berlin-Steglitz: Verfahren zur Herstellung plastischer Massen durch Einwirkung von Aldehyden auf eiweißhaltige Stoffe. Den Gegenstand vorliegender Erfindung bildet ein Verfahren zur Herstellung von Ersatzstoffen für Horn, Ebonit, Zelluloid, Galalith o. dgl., und zwar wird hier das an sich bekannte Verfahren der Behandlung von Eiweißkörpern mit Aldehyden dadurch verbessert, daß an Stelle der Eiweißstoffe die eiweißhaltigen Rückstände der Hefeextraktfabrikation allein oder in Mischung mit anderen Eiweißstoffen und unter Zusatz von Füllmitteln Verwendung finden. In der Praxis kommen in der Hauptsache die Rückstände von der Fabrikation fleischextraktartiger Würzen aus der Hefe in Frage. Diese Rückstände bestehen aus den mehr oder minder entleerten Hefeleibern, also aus Plasmaresten und einer ganz eigenartigen Zellulose, die sich aus den Zellwänden der Hefe zusammensetzt. Dieses Material hat eine ganz eigenartige physikalische Beschaffenheit, es besteht aus feinsten Membranen von relativer Flächenausdehnung, die gleichmäßig durch die ganze Masse verteilt sind und augenscheinlich infolge dieser Struktur den daraus durch Behandlung mit Aldehyden hergestellten Massen besondere Zähigkeitseigenschaften erteilen. Die Verteilung der Hefezellulose ist eine so feine, daß es gelingt, zu ausgezeichneten Massen zu gelangen, auch wenn der Plasmainhalt auf wenige Prozente herabgedrückt ist. Selbstverständlich kann man der Mischung, um die physikalischen Eigenschaften des Endproduktes zu variieren, verschiedene Füllmaterialien hinzusetzen, und man kann neben dem Hefeplasma auch noch andere Eiweißstoffe zusetzen, um andere Eigenschaften je nach der Gebrauchsbestimmung zu erzielen. Wesentlich ist immer, daß als Grundmaterial der plastischen Massen die Hefe bezw. die Heferückstände benutzt werden, also eine ganz spezielle Mischung einer eigenartigen Zellulose mit einem Eiweißstoff. Die in bekannter Weise beispielsweise zum Zwecke von Hefeextrakten nach Gewinnung des Hefeplasmas in der Presse übrigbleibenden dicken Massen werden mit Formaldehyd gemischt und der Einwirkung desselben längere Zeit unterworfen. Alsdann werden die Massen bei Temperaturen von beispielsweise 90° C. einem Druck von 300 Atmosphären längere Zeit ausgesetzt. Das erhaltene Produkt läßt sich nach dem Trocknen sehr gut mechanisch verarbeiten. K.

D. R.-Patent Nr. 275716 vom 1. XI. 1912. Firma C. H. Böhringer Sohn in Nieder-Ingelheim a. Rh.: Verfahren zur Koagulierung von Kautschukmilch. Es ist nach vielen Versuchen gelungen, in den Aluminiumsalzen der Milchsäure ein Mittel zu finden, das die Nachteile, die durch die Benutzung eines anorganischen Aluminium-Doppelsalzes, wie beispielsweise Alaun, einerseits oder durch die Benutzung von organischen Salzen anderer Basen, beispielsweise des Magnesiumzitrats, anderseits entstehen, nicht besitzt, sondern den bisher zur Koagulation benutzten Salzen gegenüber wesentliche Vorteile aufzuweisen hat. Das mit Aluminiumlaktat insbesondere mit dem normalen Laktat, erhaltene Produkt ist in der Qualität ganz vorzüglich und zeichnet sich insbesondere durch eine helle Färbung aus. Um die Ausführung des neuen Koagulierverfahrens an einem Beispiele zu erläutern, diene die Angabe, daß 250 ccm einer 5prozentigen Lösung von Aluminiumlaktat in 8 Minuten 3000 g Milchsaft zur Koagulation brachten. Demgegenüber konnte beispielsweise erst mit 400 g einer 5prozentigen Lösung von Magnesiumzitrat — mithin also über 50 Prozent mehr als bei dem Aluminiumlaktat — die gleiche Menge Milchsaft koaguliert werden, und zwar erst nach einem Zeitraume von 12 Minuten. K.

Britisches Patent Nr. 22822/1913. Raimund Zeise in Herschdorf (Thür.). Verfahren zur Behandlung von Federkielen, die zur Herstellung von Malerpinselgriffen Verwendung finden sollen. Die Kiele werden erhitzt, bis ihre breiten Enden weich geworden sind, worauf sie in gekühlten Formen gekühlt werden. K.

Britisches Patent Nr. 2064 v. J. 1913. John Edward Pointon in Peterborough (Northants). Knet- und Mischmaschine für Kautschuk. In den Kammern f, g des Maschinentroges laufen zwei Kneter um, welche mit schraubenförmig angeordneten Rippen b versehen sind. Diese Rippen sind an der einen Stirn-

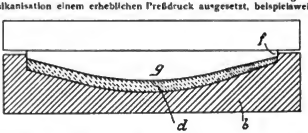


seite der Kneter a nicht bis dicht an die Trogwand geführt, lassen vielmehr dort einen Raum e frei. Infolge dieser Anordnung beschreibt das Material in den Kammern einen völligen Kreislauf im Sinne der Pfeile e, wodurch die Leistung der Maschine wesentlich erhöht wird. Zweckmäßig ist der Zwischenraum e an beiden Knetern an verschiedenen Enden vorgesehen. H.

Britisches Patent Nr. 10505 v. J. 1913. William Arthur Williams und The North British Rubber Company, Limited in Edinburgh. Verfahren zur Herstellung von Kautschukfliesen oder Platten. Kautschukfliesen oder Platten, welche marmorartiges Aussehen haben sollen, werden durch Auswalzen einer Masse hergestellt, welche dem Grundton der betreffenden Steinsorte entspricht. Auf diese Platten werden Streifen in der Farbe der Aderung aufgebracht und eingewalzt. Das Ganze wird endlich vulkanisiert. Man erhält so eine sehr naturgetreue Imitation. H.

Britisches Patent Nr. 23055 v. J. 1913 (Franz. Patent Nr. 463684). John Kemp Williams in Akron (Ohio). Kesselpresse zum Vulkanisieren von Kautschukwaren. Zwischen dem Kessel, welcher mit einem Verschluß versehen ist, der ohne Schrauben befestigt wird und dem den Druckwasserkolben, welcher die Preßplatte trägt, enthaltenden Zylinder ist ein Zwischenstück vorgesehen. Dieses ruht auf einem kräftigen Fundament und trägt auf einem unteren Flansch den Flansch des Druckwasserzylinders, während auf einem oberen Flansch der flanschartige Fuß des Kessels aufliegt. Beide Flanschen des Zwischenstückes sind mit Stopfbüchsen versehen, so daß einerseits der Kessel und andererseits der Druckwasserzylinder abgeschlossen sind. Da die beiden Stopfbüchsen um die Höhe des Zwischenstückes voneinander entfernt sind, so ist weder ein Eintreten von Wasser in den Kessel, noch von Dampf in den Druckwasserzylinder möglich. Da in dem Zwischenstück Fenster angebracht sind, ist jede Stopfbüchse leicht zugänglich. Die Stopfbüchse des Druckwasserzylinders wird zweckmäßig als Schmiervorrichtung für den Kolben der hydraulischen Presse ausgebildet, oder es ist in dem Zwischenstück ein besonderer Schmierring vorgesehen. H.

Britisches Patent Nr. 5084 v. J. 1913. Thomas Crompton Redfern in Hyde (Chester). Verfahren zum Formen von Schuhsohlen aus einer aus Kautschuk und Fasern bestehenden Masse. Die Masse wird während der Formung und Vulkanisation einem erheblichen Preßdruck ausgesetzt, beispielsweise



25 Atmosphären. Damit dies möglich ist, sind die Formen b mit einer Führung f für einen in die Formen hineinzupressenden Block g versehen. Die Masse d wird unter gleichzeitiger Formgebung und Vulkanisation derart komprimiert, daß ein sehr widerstandsfähiges Material, das nahezu dem Leder gleicht erhalten wird. H.

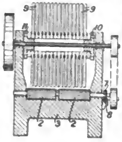
Britisches Patent Nr. 25131 vom Jahre 1913. Vincenz Paul Schülmers in Crefeld. Verfahren zur Herstellung von Kämmen aus Zelluloid oder ähnlichem Stoff. Zur Herstellung von Kämmen mit massiven Zähnen und hohlem Rücken wird an einer Zelluloidplatte von der für das Zahnfeld erforderlichen Dicke eine dünne Platte angebracht, die durch eins der bekannten

Form- oder Blaseverfahren zu einem hohlen Rücken gestaltet wird, worauf die Zähne ausgeschnitten oder gestanzt werden. Zweckmäßig wird eine dicke Platte an beiden Längsseiten mit je einem Streifen für den Kammrücken versehen, so daß aus einem Stück durch entsprechendes Ausstanzen zwei Kämme nach dem Dublierverfahren hergestellt werden. Die Teile, aus denen das Kammwerkstück gebildet wird, können natürlich auch aus verschieden gefärbtem Material bestehen. H.

Britisches Patent Nr. 25768 vom Jahre 1913. Franklin William Kremer in Carlstadt (New-Jersey). Vorrichtung zum Zusammenvulkanisieren der Enden von Kautschukschläuchen. (Französisches Patent Nr. 464759). Die Schlauchenden werden in einer Form zusammenvulkanisiert, indem der Kautschuk durch in den Schlauch geleitete Druckluft gegen die Formwandungen gepreßt wird, worauf die Erhitzung der Verbindungsstelle durch in Heizkammern der Form geleiteten Dampf erfolgt. Die Form ist nur so groß, daß wenig mehr als die Verbindungsstelle eingeschlossen ist. Der übrige Teil des Schlauches wird durch Backen, die mit Kautschukstücken besetzt sind, zusammengepreßt, so daß die Druckluft nur den zu erhitzenden Teil des Schlauches ausfüllt. H.

Britisches Patent 13453 v. J. 1913. John Thomas Brierley in Leyland und The Leyland and Birmingham Rubber Co. Limited in Leyland (Lancashire). Verfahren zur Herstellung von nahtlosen Kautschukwaren. Nahtlose Kautschukgegenstände, welche eine über die ganze Breite sich erstreckende Oeffnung besitzen, z. B. Tabaksbeutel, werden durch Tauchen einer dem Hohlraum entsprechenden Form hergestellt. Nachdem der Kautschuküberzug genügend erhärtet ist, wird die Oeffnung aus dem Gegenstand herausgeschnitten und durch diese die Form entfernt. H.

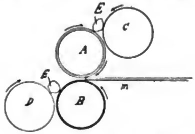
Britisches Patent Nr. 28584 v. J. 1912. John Lilly Palmer in London. Maschinen zum Aufbereiten von Lianen oder anderen Pflanzenteilen, behufs Gewinnung des enthaltenen Kautschuks. Im Maschinengestell ist über einem wagerechten Bett 3 eine Anzahl geriffelter Walzen 2 gelagert, die mittels Schneckenrädern 7 von einer Schnecke 8 angetrieben werden. Ueber diesen sind zwei Wellen angeordnet, auf denen Scheiben 11 sitzen, welche auf Wellen 10 befestigte Schlagarme 9 tragen. Die Pflanzenteile werden an einem Ende des Bettes 3 auf die Walzen 2 gebracht und bei der Rotation dieser zum anderen Ende der Maschine befördert. Dabei wird das Material von den Schlagarmen 9 kräftig bearbeitet und zerkleinert, so daß die äußeren Rindenteile entfernt und die kautschukhaltigen freigelegt werden. H.



Britisches Patent Nr. 21771/1913. Félix Ripeau in Paris. Behandlung von Kautschuk. Kautschukmilch (Latex) wird auf eine rotierende Trommel in dünner Schicht aufgebracht und diese dann der Einwirkung von Rauch ausgesetzt. K.

Französisches Patent Nr. 18705 (Zusatz zum französischen Patent Nr. 464533). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisierung von natürlichem oder künstlichem Kautschuk. Man führt die Vulkanisation des natürlichen oder künstlichen Kautschuks in Gegenwart von Basen mit erhöhtem Siedepunkt (z. B. Dimethylamin, Tetramethylendiamin) oder von Derivaten von Basen von niedrigem Siedepunkt, die einen höheren Siedepunkt aufweisen, durch. K.

Französisches Zusatzpatent Nr. 45o014/18076. Louis-Emile Nottelle in Frankreich. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Fischbein. Das Fischbein besteht aus einer Stahlseele, die mit Kautschuk völlig umgeben ist. Zur Herstellung solcher Stäbe wird ein Walzwerk benutzt, das mit vier Walzen A, B, C, D versehen ist, von denen die Walzen D, C glatt sind, während die Walzen A, B derart mit zueinander passenden Rippen ausgerüstet sind, daß zwischen je zwei Rippen der beiden Walzen ein dem



Querschnitt des Fischbeinstabes entsprechender Raum vorhanden ist. Zwischen die Walzen A und C, sowie die Walzen B und D wird Kautschukmasse E eingebracht, während zwischen die Walzen A und B die Einlagestahlstäbe m mittels einer Führung eingeführt werden. Beim Durchgange der Stäbe m zwischen den Walzen A, B werden die Stäbe ringsum mit Kautschuk überzogen und sind dann zur Vulkanisation fertig. Je nach der Gestaltung und Anordnung der Walzen A, B werden einzelne Stäbe oder eine zusammenhängende Platte erhalten. Die Vulkanisation erfolgt in entsprechend gestalteten zweiteiligen Formen oder in einem Vulkanisierkessel in bekannter Weise. H.

Oesterreichisches Patent Nr. 65159. Rauhgummi-Verwertungs-Gesellschaft m. b. H. in Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Rauhgummi. Rohkautschuk wird mit bis zu 30 Gewichtsteilen gemahlenen Feuersteins mechanisch möglichst innig und gleichmäßig gemischt und vulkanisiert. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 65165. Dr. Franz Thomas in Schmölln (S. A.). Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Formstücken aus Alkali-Kaseinaten. Eine Alkalikaseinatlösung wird auf die Oberfläche einer salzhaltigen Formaldehydlösung gegossen und zwar läßt man die für jedes Formstück nötige Menge der Alkalikaseinatlösung in getrennte Abteilungen des Fällbades einfließen, die der Größe der gewünschten Formstücke entsprechen. In einer Unterlage ist eine Reihe von Formen vorteilhaft mit unterem Abflusse angeordnet, deren jede der beabsichtigten Größe des Gebildes annähernd entspricht, so daß nach erfolgter Bildung die Formstücke mit der Unterlage aus dem Fällbade gleichzeitig entfernt werden können. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 65040. Adolf Püschel in Leitmeritz. Verfahren zur Reinigung bezw. Auffrischung von Gegenständen aus Zelluloid, Azetylzellulosemassen u. dgl. Die betreffenden Gegenstände werden kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in englische Schwefelsäure getaucht, sodann mit Wasser gewaschen, getrocknet und zweckmäßig mit hochprozentigem Alkohol digeriert, worauf sie endlich mit Kampferkollodium überstrichen werden. K.

Schweizerisches Patent Nr. 64857. (Zusatz zum Patent Nr. 51291.) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen a. Rh. und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kautschuk. Ein Butadienkohlenwasserstoffgemisch, bestehend aus Isopren und β-γ-Dimethylerythren wird in Gegenwart einer viskosen Flüssigkeit (z. B Eiweiß) erwärmt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 64858. (Zusatz zum Patent Nr. 57994.) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen a. Rh. und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer kautschukartigen Substanz. Isopren wird der Einwirkung eines oberflächlich oxydierten Leichtmetalls (Natrium) ausgesetzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 64859. (Zusatz zum Patent Nr. 57994.) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen a. Rh. und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer kautschukartigen Substanz. Erythren wird der Einwirkung eines oberflächlich oxydierten Leichtmetalls (Natrium) ausgesetzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 64940. „Portolac"-Holzmasse-Gesellschaft m. b. H. in Wien (Oesterreich): Verfahren zur Herstellung eines künstlichen Materials aus Holzabfällen. Zuerst wird ein Teil der in den Holzabfällen enthaltenen Zellulose in Viskose umgewandelt, hierauf die letztere durch Wasserzusatz unter Luftzutritt zerlegt und die Masse einer mindestens einmaligen Pressung unterworfen und getrocknet. K.

Schweizerisches Patent Nr. 64714. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von einer kautschukartigen Substanz. Auf Isopren läßt man ein Alkalimetall bei Gegenwart von Kohlensäure, eventuell unter Erwärmen, einwirken. Das nach diesem Verfahren erhältliche Produkt wird direkt zur Polymerisation weiterer Mengen von Isopren verwendet. Eventuell mischt man das Alkalimetall mit anderen Metallen. K.

Schweizerisches Patent Nr. 64941. Adam Ritter von Storsa Szolayski in Wien (Oesterreich). Verfahren zur Herstellung eines Zelluloidersatzmittels. Eine Mischung von Leimsubstanz, Kasein und Natronwasserglaslösung wird vermittelst Gerbsäure gehärtet. K.

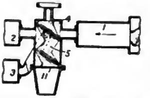
Schweizerisches Patent Nr. 64856. (Zusatz zum Patent Nr. 51291.) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen a. Rh und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kautschuk. Ein Butadienkohlenwasserstoffgemisch, bestehend aus Erythren und Isopren, wird in Gegenwart einer viskosen Flüssigkeit (z. B. Eiweiß) erwärmt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 64854. (Zusatz zum Patent Nr. 51291.) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln a. Rh. und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kautschuk. Ein Butadienkohlenwasserstoffgemisch, bestehend aus Erythren, Isopren und β-γ-Dimethylerythren wird in Gegenwart einer viskosen Flüssigkeit (Eiweiß oder dgl.) erwärmt. K.

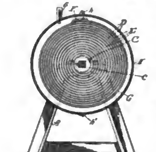
Schweizerisches Patent Nr. 64855. (Zusatz zum Patent Nr. 51291.) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln a. Rh. und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kautschuk. Ein Butadienkohlenwasserstoffgemisch, bestehend aus Erythren und β-γ-Dimethylerythren wird in Gegenwart einer viskosen Flüssigkeit (z. B. Eiweiß) erwärmt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 64048 (Brit. Pat. Nr. 1081 v. J. 1913, amerikan. Pat. Nr. 1083275, österr. Pat. Nr. 64651). Dr. Otto Eberhard in Heidenau bei Dresden. Verfahren und

Vorrichtung zur Herstellung von Gegenständen aus plastischen Massen. Die von einzelnen Strangpressen kommenden verschiedenfarbigen Einzelstränge einer plastischen Masse, besonders einer organischen Kunsthornmasse oder dergl., werden in einer mit Mischvorrichtungen versehenen Kammer zusammengeführt, aus der sie als gemusterter Gesamtstrang austreten. Das Muster hängt von der Art und Anordnung der Mischvorrichtungen ab und ist bei den gleichen Teilen stets das gleiche. Es werden beispielsweise von drei Strangpressen 1, 2, 3, die mit den üblichen Förderschnecken versehen sind, die Massen in eine Mischkammer 4 gepreßt. In dieser ist als Mischvorrichtung eine Schnecke 5 angeordnet, welche langsam umläuft und dabei eine bestimmte Teilung der von den Strangpressen zugeführten Massen bewirkt. Die Schnecke 5 dient jedoch nicht als Fördermittel, denn dieses besorgen bereits die Schnecken der Strangpressen. An Stelle einer Schnecke können verschiedene Einsatzstücke in der Kammer 4 vorgesehen werden, z. B. Armkreuze, Platten u. s. w. Diese sitzen entweder an den Wänden der Kammer oder auf einer gemeinsamen Welle. Die Musterung des aus der Mischkammer 4 austretenden Gesamtstranges kann noch weiter dadurch beeinflußt werden, daß vor dem Austrittsende der Kammer gelochte Scheiben 11 angebracht werden. Die Lochung dieser Scheiben kann gleichfalls verschiedenartig sein. H.



Amerikanisches Patent Nr. 1081330. Raymond B. Price in Chicago. Elektrische Vulkanisiervorrichtung für Kautschukgegenstände. Die Vulkanisation wird dadurch bewirkt, daß Metallfolien, welche mit dem Kautschuk in Berührung gebracht sind, durch elektrischen Strom erhitzt werden. Bei der Vulkanisation von Platten, Riemen oder ähnlichen Gegenständen wird beispielsweise der Riemen E zusammen mit einem dünnen Bande D aus Aluminium oder anderem Metall auf einen Kern C aufgewickelt. Das innere Ende der Folie ist mit einer kupfernen Leiste verbunden, welche an die Stromleitung angeschlossen ist. Ebenso ist am äußeren Ende eine Leiste F befestigt, die mit dem zweiten Pol in Verbindung steht. Das Ganze wird hierauf mit einem Bande G umgeben, welches das Aufwickeln der Kautschuk- und Metalllagen verhindert. Zweckmäßig ordnet man die ganze Rolle in einem Kessel H an, der aus zwei aneinander angelenkten Teilen besteht. Statt dessen kann auch eine Einwicklung aus Isoliermaterial, z. B. Asbest, benutzt werden. Sollen einzelne Teile des Kautschukgegenstandes verschieden stark erhitzt werden, weil sie z. B. verschieden dick sind, so kann dies leicht durch entsprechende Bemessung des Widerstandsbandes erreicht werden, oder es werden an den stärker zu beheizenden Stellen Stücke aus einem Metall von größerem Widerstande angeordnet, oder das Band erhält durch Löcher oder dergl. stellenweise einen geringeren Querschnitt. Bei der Vulkanisation von Formartikeln wird die Form mit einer Metallauskleidung versehen, die von dem Körper der Form durch eine Isolierschicht getrennt ist. Eine entsprechende Anordnung ist natürlich auch bei Vulkanisierpressen und anderen Vulkanisiervorrichtungen möglich. H.



Amerikanisches Patent Nr. 1086139. Arnaldo Caroselli in Flörsheim a. M. (Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Nördlinger in Flörsheim a. M.). Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Stoffe. Man behandelt ein Gemisch eines oxydierten Oeles und eines Phenoles in Gegenwart eines Kondensationsmittels mit einem Aldehyd. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1088907. Ernst Knoll in Meiningen (Metall- und Isolierwerke G. m. b. H. Meiningen in Meiningen). Verfahren zur Herstellung eines Vulkanitersatzes. Man kocht gemahlenen Kautschukabfall mit Oel (Leinöl), bis eine gelatinöse Masse entsteht, mischt diese Masse mit einem Füllstoff, wie gemahlenen Schiefer, Leder oder dgl., Oel und Schwefel, vulkanisiert und pulverisiert das vulkanisierte Produkt, mischt das Pulver mit einem Kautschukersatz, Oel und Schwefel und vulkanisiert von neuem. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1094580. Herman Mayer in New-York. Kautschukersatz. Man mischt 32 Proz. Rizinusöl, 32 Proz. Baumwollsamenöl, 3 Proz. Formaldehyd, 21 Proz. Petroleum, 7 Proz. Schwefelchlorid und 5 Proz. Magnesia. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1084338. Fritz Hofmann, Carl Coutelle, Konrad Delbrück und Kurt Meisenburg in Elberfeld (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer in Elberfeld). Vulkanisierte, kautschukähnliche Masse. Das Polymerisationsprodukt einer Mischung von Erythrenkohlenwasserstoffen wird vulkanisiert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1086235. Isaac S. Stahl in Bally (Pennsylvania). Kunstholz. Leim wird in Wasser gelöst und der Lösung Harz, Melasse, Rohpetroleum, Asphalt und Gips zugesetzt und man erhält eine Masse von plastischer Eigenschaft. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1090439. Jonas W. Aylsworth in East Orange (New-Yersey). Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Ein schmelzbares Phenolharz, eine wasserfreie Methylenverbindung, ein inerter Füllstoff, ein wasserfreies Phenol und Monochlornaphthalin werden gemischt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1082658. Edward E. Somermeier in Columbus (Ohio). Verfahren zum Konservieren von Holz. Das Holz oder dgl. wird mit einer Lösung einer oder mehrerer Kupferverbindungen und mit einer Lösung von Arsenik in einer geeigneten verdünnten Alkalilösung behandelt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1089910. Henry Danser in Paris (Compagnie Générale de Phonographes Cinematographes et Appareils de Précision in Paris). Plastische Masse, die bei der Herstellung von Kinematographenfilms verwendet wird. Die Masse besteht aus einem Gemisch von Zelluloseederivaten oder -estern (Zelluloseazetat) und Glyzerinderivaten, in denen wenigstens eine der Hydroxylgruppen des Glyzerins durch ein esterbildendes organisches Radikal ersetzt ist. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1084333. Fritz Hofmann und Carl Coutelle in Elberfeld (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer in Elberfeld.) Verfahren zur Herstellung einer Kautschukmasse. α-Methylbutadien wird unter kautschukbildenden Bedingungen erhitzt, bis ein in Alkohol unlösliches Produkt entsteht K.

Amerikanisches Patent Nr. 1090730. Leon Lilienfeld in Wien. Verfahren zur Herstellung einer Kunstmasse. Man erhitzt eine trocknende ölige Substanz (z. B. Chinesisches Holzöl) mit einer organischen Verbindung der aromatischen Reihe (o-Toluidin z. B.) in Gegenwart von Formaldehyd. K.

Technische Notizen.

Die Erfindung des Zelluloids. John Wesley Hyatt hat in seiner Dankrede für Verleihung der goldenen Perkin-Medaille sich ausführlich über den Werdegang seiner Erfindung geäußert; es dürfte unsere Leser interessieren, seine Rede kennen zu lernen:

„Von meinen ersten Versuchen mit Kollodium an, die durch das zufällige Finden eines kleinen Stückchens Kollodium von der Größe und Dicke meines Daumennagels und durch meine äußerst angestrengten Bemühungen, einen Ersatzstoff für Elfenbeinbillardbälle zu finden, veranlaßt worden sind, war es augenscheinlich, daß eine halbflüssige Lösung von Nitrozellulose, deren Menge zu $^{3}/_{4}$ in einer flüchtigen Flüssigkeit bestand, während der schließliche feste Rückstand noch nicht $^{1}/_{4}$ der Menge der ursprünglichen Mischung ausmachte, weit davon entfernt war, sich für die Herstellung von festen Gegenständen zu eignen, und daß ich zunächst eine feste Lösung auf mechanischem Wege zu erzeugen hatte. Das einzige mir zu jener Zeit bekannte brauchbare Lösungsmittel bestand in einem Gemisch von Alkohol und Schwefeläther. Nach der alten Formel (ungefähr gleiche Teile von Aether und Alkohol) mischte ich in einer verschlossenen Mühle eine dicke Paste von löslicher Baumwolle zurecht, worauf der Deckel der Mühle abgenommen und die Masse zu einem dicken Teig eingedampft wurde, der sodann mit genauer Gleichmäßigkeit um den aus einem anderen Material hergestellten Ball gepreßt und trocknen gelassen wurde. Wie ich fand, war der auf diese Weise erzeugte Ueberzug ziemlich spröde und zwar infolge der ungleichmäßigen Verdunstung, bei welcher der Alkohol, der für sich ein schwaches Lösungsmittel bildet, bei der Schwindung am Schluß allein zurückbleibt. Diesem Uebelstand wurde durch Verwendung der geringsten für die Lösung erforderlichen Menge Alkohol (5 Teile Aether zu einem Teil Alkohol) abgeholfen. Indessen, auch dieser Ueberzug schrumpfte auf weniger als die Hälfte seiner ursprünglichen Dicke zusammen und mußte unter Wasser bei einem Druck von mehreren 100 Pfund pro Qudratzoll getrocknet werden, um Festigkeit und Freisein von Blasen zu erzielen. Um die nichtnitrierten Fasern abzuscheiden, erwies es sich als notwendig, die Masse durch ein sehr feinmaschiges Sieb zu drücken.

Alle diese Schwierigkeiten standen dem Erfolg im Wege, ausgenommen bei der Herstellung von kostspieligen Artikeln, wie Billardbällen. Dazu gesellten sich andere äußerst störende Mißstände. Um Stärke mit Schönheit zu verbinden, wurden nur Farbpigmente und zwar in möglichst geringer Menge zugesetzt. Infolgedessen entstand beim Daranhalten einer brennenden Zigarre sofort eine starke Flamme und gelegentlich verursachte das Zusammenprallen der Bälle eine kleine Explosion, die dem Knall des Zündhütchens ähnlich war. Der Eigentümer eines Billardsaales in Colorado schrieb uns hierüber und bemerkt dazu, daß er sich um die Sache selbst nicht viel kümmern würde, jedoch zöge sofort jedermann in dem Raum seinen Revolver aus der Tasche.

Ich ließ sodann eine kleine Pochmaschine herstellen, um die Nitrozellulose zu Brei zu verarbeiten. Bei einem Experiment trug ich eine kleine Menge von diesem getrockneten Brei in einen starken Zylinder ein und preßte rasch eine Mindestmenge von flüssigem Lösungsmittel unter hohem Druck hinein. Das Ergebnis war ein fester Stoff, so hart wie Sohlenleder, der bald trocknete und eine feine harte Scheibe von ungefähr $^{3}/_{4}$ Zoll Durchmesser und $^{1}/_{8}$ Zoll

Dicke bildete. Wenngleich dieser Stoff nie zu einer Explosion geführt hat, so war doch schwere Gefahr damit verbunden und er wurde fallen gelassen.

Um jene Zeit schloß sich mein Bruder, J. S. Hyatt, mir an. Da wir in einigen Patenten, auf welche ich aufmerksam gemacht worden war, die Angabe fanden, daß der Zusatz von ein wenig Kampfer zu dem flüssigen Lösungsmittel gute Wirkung ausübt, so kamen wir auf den Gedanken, daß es möglich sein könne, auf mechanischem Wege Lösungsmittel mit dem Brei und dem Farbstoff in nassem Zustande zu vermischen, die Feuchtigkeit sodann durch Löschpapier und unter Druck zu absorbieren und schließlich die Masse Wärme und Druck zu unterwerfen. Zu unserer Ueberraschung beobachteten wir eine schwach lösende Wirkung des gefällten und gewaschenen Kampfers auf Brei, schon vor der Anwendung von Wärme und Druck, und es gelang uns, ohne ein anderes Lösungsmittel eine transparente Tafel von $^1/_4$ Zoll Dicke, von schönem Aussehen und so hart wie Holz herzustellen.

Mein Bruder brachte einige Proben zu der American Hard Rubber Co., um sie dafür zu interessieren. Diese engagierte den verstorbenen Professor Charles A. Seely, der während des Bürgerkrieges für die Regierung Kollodium hergestellt hatte, um die Sache zu untersuchen. Er kam zu uns nach Albany, N. Y., und wir führten ihm das ganze Verfahren in sehr erfolgreicher Weise vor. Er bemerkte, daß er darauf vorbereitet gewesen sei, Kniffe zu entdecken, jedoch keinen Betrug sehen könne, und erklärte sich für befriedigt. Er gab uns die freundliche Warnung, daß, wenn wir aus Zufall oder sonstwie eine etwas zu hohe Temperatur anwenden sollten, die Menge, mit der wir zu tun hatten, uns zusammen mit dem Gebäude und den umliegenden Häusern unfehlbar vernichten würde. Wenngleich wir dies nicht als zutreffend ansahen, wirkte es doch beunruhigend.

Am folgenden Tage zwischen 12 und 1 Uhr, als alle andern fort waren, richtete ich eine vierzöllige Planke her und rammte sie zwischen dem Fußboden und der Decke, zwischen der hydraulischen Presse und der Handpumpe fest, in der Absicht, mich gegen eine mögliche Verletzung zu schützen. Sodann machte ich die Form zurecht, indem ich sie auf ungefähr 500° Fahrenheit (260° C.) erhitzte, wohl wissend, daß sie sicher die Nitrozellulose und den Kampfer entzünden würde, und wollte mich mit dem Ergebnis bescheiden. Die Gase drangen laut zischend durch die Verbindungen der Form und füllten den Raum mit dem stechenden Dampf. Die Form, die Presse, das Gebäude mit allem Inhalt waren da, auch ich, der sehr froh war, nicht soviel zu wissen als der Professor.

Der nächste Schritt bestand in der Herstellung einer kleinen Stopfmaschine. Sie bestand aus einem ungefähr einen Fuß langen Zylinder mit vier Zoll Lichtweite, der in ein zehn Zoll langes Rohr von $^3/_4$ Zoll Lichtweite in einem offenen Oelmantel auslief, mit einem Gasbrenner und Thermometer. Eine capnut mit einer $1^1/_4$ zölligen Schraube preßte einen Kolben auf die sich bildenden Zelluloidkuchen, die an dem Ausgangsende des Zylinders erwärmt wurden und durch das erwärmte Rohr in Formen und auch durch Düsen in die Gestalt von Stäben, Röhren etc. gedrückt wurden. Wir fanden es ratsam, den Schmelzpunkt des Kampfers durch Zusatz einer geringen Menge Alkohol oder eines anderen Lösungsmittels an Kampfer zu erniedrigen. Darauf wurde eine weit größere hydraulische Stopfmaschine hergestellt. Im Anfang unseres Betriebes befaßten wir uns hauptsächlich mit der Fabrikation von Zahnplatten.

Mein Bruder interessierte einige New Yorker Kapitalisten, hauptsächlich General Marshall Lefferts, Joseph Larocque und Tracey R. Edson — und wir verlegten die Fabrik im Winter 1872/73 nach Newark, New Jersey. Wir mußten nahezu alle Apparate und Maschinen entwerfen und bauen, womit wir in zwei oder drei Jahren mit einigen Unterbrechungen und unter Begehung einiger Fehler fortschritten, als in unserm vierstöckigen Gebäude mit Kellergeschoß ein Feuer ausbrach, das unsere sämtlichen Vorräte und Maschinen vernichtete, die ganze Vorderwand des Gebäudes umwarf und mehrere Arbeiter schwer verletzte. Wir begannen dann darauf unsere jetzige Fabrik, indem wir unsere Kenntnisse und Erfahrungen vermehrten. Mein Bruder begann eine besondere Fabrik für die Herstellung von Bürsten, Spiegeln und Kämmen. Anfang 1878 ging er nach Paris und gründete die French Celluloid Co.

Bevor wir Albany verließen, begannen wir mit der Verwendung von Seidenpapier an Stelle von gekämmter Baumwolle oder gebleichtem Flachs. Dies führte schließlich dazu, daß wir Seidenpapier von bestimmter Dicke und aus bestimmten Materialien durch eine von mir konstruierte Maschine zu kleinen Stückchen verarbeiteten, diese zu einer losen Masse trockneten und sie nitrierten.

Im Jahre 1876 war es mir gestattet, einen Chemiker anzustellen, um unsere Säuren zu bestimmen und unsere Nitration in systematischer Weise zu regulieren, anstatt dafür nur Hydrometer und Thermometer zu benutzen. Herr Frank Vanderpoel wurde von mir ausgewählt. Soweit mir bekannt, war die Analysierung von gemischten verbrauchten Säuren nicht in den praktischen Betrieb eingeführt worden. Professor Seeley machte den Vorschlag, die Salpetersäure und Schwefelsäure mittels Destillation zu trennen und sie sodann vor dem Mischen auf die gehörige Stärke zu bringen. Der Vorschlag wurde nicht angenommen. Vanderpool schied zunächst die gelatinösen Flocken ab, indem er fein gepulvertes natürliches Baryumsulfat zusetzte und Baryum und Flocken absetzen ließ, was sich als ein großer Erfolg herausstellte. Ich hatte zwar Versuche mit Filtration ausgeführt, was sich als unpraktisch erwies. Nach vieler Arbeit erzielte Vanderpoel eine schnelle und genaue Methode, die verbrauchten Säuren zu bestimmen, worauf er die erforderlichen frischen Säuren zusetzte. Eine große Batterie von Tanks wurde errichtet, durch welche die Säuren in Kupferrohren, wo notwendig mit Hilfe von Luftdruck bewegt wurden. Die Tanks, in denen das zerkleinerte Seidenpapier mit den zubereiteten Säuren gemischt wurde, waren auf einer Drehscheibe angeordnet, die ein Dutzend oder mehr Tanks mit einem Fassungsvermögen von je mehreren Pfund zu tragen vermochte. Ein Rotationsrührapparat sorgte für das Einrühren der erforderlichen Papiermenge in einen Tank, worauf die Drehscheibe sich bis zu dem nächsten Tank bewegte, und so fort. In einem Abstand von ungefähr einem halben Dutzend Tanks von dem Rührapparat war eine Zentrifuge aufgestellt, die den größten Teil der Säuren abschied. Das nitrierte Papier wurde dann in einem Waschapparat geworfen, aus dem es, teilweise gewaschen, in große mit frischem Wasser gefüllte Bottiche fiel, um darin vollkommen gewaschen zu werden. Auf diese Weise wurde und wird noch eine sehr bedeutende Anzahl von Tonnen Papier täglich behandelt.

Die nächste Arbeit bestand darin, dieses nitrierte Papier in einer Pochmaschine zu zermahlen. Das Wasser wurde hauptsächlich durch eine Zentrifuge abgeschieden. Sodann wurde das Gemisch von Pigmenten, Kampfer und Nitrozellulose, je nach den gewünschten Resultaten, zubereitet, in einer Mühle gemahlen, zu Tafeln oder Kuchen gepreßt und unter Anwendung von starkem Druck von einer weiteren Menge Wasser befreit, um schließlich durch wiederholt ausgewechseltes Löschpapier vollständig getrocknet zu werden. Diese Kuchen werden darauf zerbrochen, worauf Alkohol oder sonstige gewünschte Lösungsmittel zugesetzt werden, die man einziehen läßt. Die teilweise aufgelöste Masse wird zwischen erhitzten Walzen geknetet und zu naturgemäß groben Scheiben geformt, die zu Streifen geschnitten und in Zylindern aufgerollt werden, fertig für die Stopfmaschine.

Die große Aufgabe bestand darin, Zelluloid in festen, vollkommenen Scheiben zu liefern, und dies vermochten weder die Walzen, noch die Stopfmaschinen trotz aller unserer Erfahrung zu leisten. Ich konstruierte eine besondere Düse für die Stopfmaschine, um eine Tafel von ungefähr $1^1/_2$ Zoll Dicke, 7 Zoll Breite und mehreren Fuß Länge zu bilden, die zwischen Dampfplatten gepreßt wurde. Ferner wurde eine Maschine mit einem Schneidemesser und einem sich hin- und herbewegenden Bett gebaut, an der die Tafel in Scheiben von der gewünschten Dicke geschnitten wurde; diese Tafeln waren aber naturgemäß unvollkommen und zu klein. Nachdem ich das Ergebnis den anderen Direktoren gezeigt hatte, machte ich den Vorschlag, eine Form für hydraulischen Druck und Dampfheizung zu bauen, die einen Block von ungefähr 2×5 Fuß Oberfläche und 3 Zoll Dicke erzeugen konnte und in dieser einen Stoß von groben Scheiben von den Knetwalzen zusammenzuschweißen und zu pressen. General Lefferts war ein Jahr oder länger zuvor plötzlich gestorben. Leuten, die am wenigsten von Zelluloid verstanden, erschien mein Vorschlag recht gut, andere aber erfaßte große Furcht vor einer möglichen Gefahr und der Unmöglichkeit, eine so große Masse zusammenzuschweißen. Endlich erteilten sie mir die Vollmacht, den Apparat zu bauen, beschränkten mich aber auf die Hälfte seiner Kosten bei richtiger Berechnung. Mit dieser Vollmacht, die mehr in der Erlaubnis bestand, einen Versuch mit einem solchen Apparat zu machen, als in der Beschaffung der Kosten dafür, bestellte ich die Maschine, indem ich mich dem Fabrikanten gegenüber dazu verpflichtete, den ganzen Ueberschuß über die Bewilligung zu bezahlen, falls die Maschine sich nicht bewährte. Sie wurde gebaut und sehr eingehend nur in Gegenwart des neuen Präsidenten, der wenig von Zelluloid verstand, und zweier Angestellten versucht. Die Form wurde gekühlt und geöffnet und sofort wurden hübsche Scheiben hergestellt, in Anbetracht dessen, daß nur Abfallmaterial gebraucht worden war, wenngleich weniger als die Hälfte des Blocks zusammengeschweißt war. Dies bedingte erneute Erhitzung, die sofort ausgeführt wurde, worauf der Erfolg vollständig war. Ich verweile solange hierbei, weil es von ungeheurer Wichtigkeit für uns ist. Die Maschine hat den Wert von Zelluloid um das Vielfache erhöht, da sie ein weit festeres und schöneres Material liefert, als die früheren Vorrichtungen erzeugt haben.

Ungefähr um jene Zeit erwuchs uns die Aufgabe, die durch die eisernen Schlagmesser verursachte Verfärbung des Breies zu beseitigen, und es fiel mir zu, diesem ernstlichen Mißstand abzuhelfen. Die Lösung bestand in einer großen Drehtrommel aus Kupfer, durch deren Mitte eine Welle mit aufgesetzten Schlagarmen läuft, die sich mit sehr großer Geschwindigkeit bewegt. Die Mischung von nitriertem Papier, Kampfer und Pigmenten wird darin zu Brei geschlagen, ohne daß eine Verfärbung eintritt, womit der Verlust bei dem Waschen und Bleichen des Breies vermieden wird.

Um meine Arbeit mit Zelluloid deutlich von den Arbeiten Anderer in der Nitrozellulose-Industrie zu unterscheiden, will ich mich so kurz wie möglich zusammenfassen. Ich beanspruche:

1. Die Idee, mit der Nitrozellulose nur die genaue oder ungefähre für eine feste Lösung erforderliche Menge von Lösungsmitteln zu verbinden. Dies erforderte eine nahezu vollkommen mechanische Mischung, bevor eine bedeutende lösende Wirkung eintreten konnte.
2. Die Vervollständigung der Lösung mit Hilfe von Wärme und Druck.
3. Die Abscheidung der so gut wie nicht nitrierten Fasern durch Verbreiung.
4. Die Verwendung von Seidenpapier an Stelle von gekämmter Faser.

5. Die Vermeidung der furchtbaren Gefahr, welche das Austrocknen des Wassers durch Auslegen im Trockenraum mit sich bringt. Vor vielen Jahren habe ich das Verfahren patentieren lassen, zunächst soviel Wasser als möglich auszupressen und sodann den Rest durch Durchpressen von Alkohol unter Druck zu beseitigen. Es wird jetzt, wie ich höre, von anderen Nitrozelluloseerbeitern angewandt, wir ziehen indessen das oben beschriebene Verfahren vor. 6. Das Stopfmaschinenverfahren. 7. Das Scheibenbildungsverfahren, das von wesentlicher Bedeutung ist.

Herr Stevens, der seit seinem 15. Jahre stets bei mir gewesen ist, hat viele Lösungsmittel und andere Sachen von großer Wichtigkeit erfunden und steht gegenwärtig an der Spitze der Nitrozelluloseforscher. Herr Harrison hat in seinem Departement das Verfahren erfunden, die Aederung von Elfenbein, von Rauchperlen und Onyx nachzuahmen sowie zahlreiche andere schöne Farben und Effekte. Er ist nahezu 40 Jahre bei uns. Auch andere haben sich verdient gemacht, doch ist es nicht möglich, sie alle hier zu nennen."

Der Redner schloß mit den Worten: „Ich habe beträchtliches flüssiges Geld erhalten, das meiste davon ist von flüchtiger und entzündbarer Natur gewesen. Das Alter sollte Weisheit mit sich bringen."

Die Erfindung des Zelluloids. Von Robert C. Schüpphaus (New-York).[1]) Im Artikel Zelluloid der neuen Auflage von Thorpes „Dictionary of applied Chemistry" bemängelte Prof. Chandler gelegentlich eines Vortrages bei der Verleihung der Perkin-Medaille an Hyatt das Fehlen ausführlicher Literaturnachweise. Der Verfasser des Artikels sieht sich daher, zumal da die Beanstandung die Form eines Vorwurfes trägt, veranlaßt, die Lücke auszufüllen.

Zugegeben muß werden, daß die geschützte Warenbezeichnung „Zelluloid" von einem der Brüder Hyatt stammt. Wenn aber alle, durchweg von Nichtfachleuten geschriebenen (amerikanischen) Spezialwerke über Zelluloid Hyatt oder die Gebrüder Hyatt als Erfinder des Herstellungsverfahrens angeben und sogar in Beilsteins „Handbuch" diese Angabe sich wieder findet, so ist dies ein Irrtum, eine geschickt in die Welt gesetzte und nachher mutig und zäh verteidigte Legende.

Kampfer in Verbindung mit Nitrozellulose ist zum erstenmale im Englischen Patent Nr. 1638 vom 26. Juli 1854 erwähnt. Der Inhaber des Patentes, James A. Cutting aus Boston, U. S. A., löst 40 Gramm Kampfer in einem Liter Nitrozellulose, die schon 100 Gramm Jodkalium enthält, für photographische Positivbilder, und will durch die Feinheit des Niederschlages eine größere Schärfe und Deutlichkeit der Zeichnung ebenso wie der Halbtöne erzielen. Die Art seines Lösungsmittels verhinderte ihn aber gerade daran, die lösende Eigenschaft des Kampfers auf Nitrozellulose zu erkennen, und niemand wird behaupten wollen, daß Cutting als der eigentliche Erfinder der Mischungen von Nitrozellulose und Kampfer anzusehen sei. Die nächste Erwähnung findet Kampfer in dem Englischen Patent Nr. 1313 vom 11. Mai 1865, von Alexander Parkes aus Birmingham, der abgesehen von Hyatt erwähnt wird, wenn dem wirklichen Erfinder Spill sein Verdienst geschmälert werden soll. In der Beschreibung zählt Parkes vier Lösungsmittel von geringer Flüchtigkeit für Nitrozellulose auf, nämlich Anilin, Nitrobenzol, Eisessig und Kampfer, diesen aber nur nebenbei; im Anspruch ist der Kampfer überhaupt fortgelassen; jeder, der sich im Patentwesen auskennt, weiß, was das bedeutet, zumal wenn man bedenkt, daß Parkes und Spill assoziiert waren. Weder in diesem noch in einem andern der Parkesschen Patente deutet etwas auf den kombinierten Gebrauch von absolutem Alkohol und Kampfer hin, wie man aus der 21. August 1884 erfolgten Nichtigkeitserklärung des Spillschen U. S.-Patentes glaubte schließen zu dürfen. In E. P. 1313 und anderswo empfiehlt Parkes absoluten Holzgeist oder was er darunter versteht; in E. P. 2675 vom 28. Oktober 1864 stellt er fest, daß analog behandelter Aethylalkohol anstatt Holzgeist verwendet werden kann. Nun gelatinieren beide Alkohole die Nitrozellulose, er konnte also hierbei nicht auf die Lösungskraft des Kampfers kommen. Spill bemerkte (aus mehreren seiner Patente geht dies hervor), daß man feuchte Nitrozellulose verwenden konnte, und zog daraus den Schluß, daß in gewissen Kombinationen die Verwendung von absoluten Alkoholen nicht unbedingt erforderlich ist. In seinem E. P. 2666 vom 21. September 1867 gibt er das wichtige Lösungsmittel „käuflicher Getreidealkohol mit Benzol". Zwei Jahre später, in seinem E. P. 3102 vom 26. Oktober 1869 und U. S. P. 97454 vom 30. November desselben Jahres teilt er sein berühmtes Rezept einer Lösung von Kampfer in Getreidealkohol mit, und dieses Rezept und die darin enthaltene Entdeckung sind als der Beginn der Zelluloidindustrie anzusehen. Spills Verfahren, die Nitrozellulose mit diesem Lösungsmittel zu gelatinieren, und die biegsame Masse zwischen Rollen zu kneten, ist das Verfahren, das von den Zelluloidfabrikanten der ganzen Welt befolgt wurde, Hyatt und seine Hintermänner eingeschlossen, und nicht etwa die schleierhafte, unausführbare Beschreibung des U. S.-Patentes 105338 vom 12. Juli 1870 der drei Gebrüder W., Jr. und Isaiah Hyatt. Dieses Patent wurde mehrfach abgeändert und bildete später das Hauptbeweisstück in dem mit größter Rücksichtslosigkeit durchgeführten Patentprozeß. Er verzichtet im Anspruch auf die Verwendung von Alkohol, kann aber in praxi nicht ohne ihn auskommen. Aus verschiedenen Stellen der Hyattschen Patentbeschreibung geht auch hervor, daß er über die Rolle, die der Kampfer spielt, ganz im Unklaren war. Auch die Neuheit „Nitrozellulose zu einem Brei zermahlen" des ersten Hyattschen Anspruchs war schon in dem E. P. 2249 vom 15. September 1860, Barnwell und Rollason veröffentlicht. Was die Entwässerung der Nitrozellulose mittels Alkohol betrifft, so ist Hyatt einem Mißverständnis anheimgefallen. Diese Art der Entwässerung ist so alt wie das Kollodium selbst und wurde zuerst 1854 für Cutting patentiert; industriell angewandt wurde sie zuerst durch J. R. France von der Arlington Company; diese Gesellschaft wurde deshalb einmal wegen Verletzung des Hyattschen Patentes verklagt, das Verfahren wurde aber wieder eingestellt. Spill hat sein Verfahren im Anfang industriell verwertet, auch nach den Vereinigten Staaten viele Tonnen seines „Xylonit" geliefert und hatte dort eine ständige Vertretung, und der Verfasser druckt eine Gebrauchsanweisung ab, die Spills Gesellschaft „The Xylonite Company Limited" in London, vom 31. März 1871 ab; hierin werden die verschiedenen Verwendungsmöglichkeiten aufgezählt, und eine genaue Gebrauchsanweisung für das Glätten und Aufarbeiten von Xylonitplatten, ebenso für die Herstellung von Messergriffen aus Xylonit mitgeteilt.

Die Angaben über die Spillschen Erfindungen in Worden „Nitrozellulose Industry" 1. Band, S. 571/2, sind unvollständig; seine Kritik der Verfahren von Parkes (ebenda, S. 568) stimmt mit den Tatsachen nicht überein. Den Anlaß dieser Replik betreffend, ist zu sagen, daß man bei der Verleihung der Perkin-Medaille an Hyatt besser nicht das Zelluloid in den Vordergrund gestellt, sondern sie mit seinen übrigen, hinreichend großen und anerkannten Erfinderverdiensten begründet hätte. Im Hinblick auf die hier erbrachten Beweise hält der Verfasser den angegriffenen Passus seines Artikels „Zelluloid" in Thorpes Dictionary nach seinem vollen Wortlaute aufrecht: „In den Vereinigten Staaten bemühten sich J. A. Mc. Clelland und John W. Hyatt, die wertvollen Eigenschaften der löslichen Nitrozellulose auszunützen. Aber eine Erfindung, die alle anderen an Bedeutung übertraf, machte Daniel W. Spill 1869, indem er als erster eine Mischung aus Nitrozellulose und Kampfer plastisch bei etwa 75° C. herstellte, dadurch, daß er die Nitrozellulose mittels einer Lösung von Kampfer in käuflichem Getreidealkohol gelatinierte. Vom chemischen Standpunkt muß daher Spill als der Vater der Zelluloid-Industrie angesehen werden, während John W. Hyatt, damals in Albany, N. Y., das Verdienst gebührt, daß er brauchbare Maschinen für die verschiedenen Zweige des Verfahrens aufstellte, die Wichtigkeit reiner Ausgangsmaterialien hervorhob und diese Industrie durch eine Reihe von Widerwärtigkeiten hindurch zum Siege führte."

H. Muschner von, Ameisensäureester der Zellulose. (Aus der Dissertation des Verfassers.) Die Eigenschaften der Formiate sind von Berl und Smith[1]) und Woodbridge[2]) beschrieben worden. Berl und Smith formylierten Hydrozellulose und erhielten dabei ein Produkt, welches 18.3 °/o Ameisensäure enthielt, welches unlöslich in Aceton, Chloroform, Alkohol-Aether, dagegen etwas löslich in Pyridin gewesen sein soll, und welches sie als Monoformiat ansprachen. Woodbridge erhielt ein Formiat mit 23,1 °/o Ameisensäure, welches in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich war, dagegen löslich in Ameisensäure und Chlorzink.

Trotz der Untersuchungen, die über Zelluloseformiate ausgeführt worden sind, kann man indessen diese Ester als die schlechtest bekannten ansehen. Diese Versuche bezweckten hauptsächlich folgendes:

a) Den Einfluß der verschiedenen Vorbereitung der Zellulose auf die Veresterung,

b) die Wirkung der Katalysatoren,

c) die Zusammensetzung der entstandenen Ester.

d) den Verlauf der Veresterung.

Zu a) Vorbereitung der Zellulose. Es finden in einzelnen Patentschriften auch verschiedene Zellulosen Verwendung, wie z. B. im D. R. P. 189836, wo von Hydrozellulose oder merzerisierter Baumwolle ausgegangen wird, oder dem D. R. P. 233598, wo solche Zellulose verwendet wird, die bei der Kunstseidefabrikation abfällt. Das D. R. P. 219162 schreibt vor, Zellulose in Schwefelsäure von 55° Bé. zu lösen und durch Wasser wieder auszufällen und schwefelsäurefrei zu waschen. Meistens fehlt jedoch eine nähere Angabe über die Art der Vorbereitung der Zellulose bezw. ein Vergleich mit anderen Zellulosearten. Bei meinen Versuchen kamen 5 verschiedene Zellulosearten zur Anwendung:

I. Gewöhnliche Zellulose (Verbandwatte).

II. Hydrozellulose (nach dem Verfahren von Girard hergestellt.)

III. Merzerisierte Baumwolle.

IV. Aus Kupferoxydammoniaklösung ausgefällte Zellulose.

V. Aus Viskoselösung abgeschiedene Zellulose.

Zellulose III wurde durch mehrstündiges Behandeln von Verbandwatte mit 20—30prozentiger Natronlauge dargestellt. Darauf wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen und getrocknet.

Zellulose IV wurde nach folgender Vorschrift dargestellt: 162 g trockene Zellulose werden fein zerschnitten und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von 80 g reinem Aetznatron in 500 g Wasser gut durchgemischt. Nach einstündigem Stehen werden 249 g

[1]) Erwiderung im Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 6, Nr. 5, pag. 440 ff.; Mai 1914. Deutscher Auszug von Hans Boerner.

[1]) B. 40. 903.

[2]) Journ. am. Chem. Soc. 31. 1067.

kristalliertes Kupfersulfat in fein pulverisiertem Zustande zugefügt und unter Vermeidung erheblicher Erwärmung innig vermischt. Das so erhaltene homogene hellblaue Produkt ist in Ammoniak di ekt löslich, und aus dieser Lösung kann die Zellulose durch Wasser oder verdünnte Säuren wieder ausgefällt werden.

Zellulose V wurde folgendermaßen dargestellt: Verbandswatte wurde mit 15 prozentiger Natronlauge imprägniert und abgepreßt. Darauf wurde sie in einen Kolben gebracht, der 30—40 % des Gewichtes der angewandten Zellulose an Schwefelkohlenstoff enthielt. Nach 3—4stündigem Stehen war das Produkt in Wasser löslich. Aus dieser Lösung wurde die Zellulose durch Erhitzen auf 80—90° wieder abgeschieden.

Die Versuche waren so angeordnet, daß von jeder der 5 Zellulosearten ca. 10 g verwendet wurden. Diese 10 g wurden in ein Gemisch von 65 g Ameisensäure von ca. 92 % Gehalt und 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Alle Zellulosen gingen auf diese Weise in Lösung. Am schnellsten ging Zellulose IV in Lösung, nämlich nach zirka 24 Stunden. Ihr folgte Zellulose V und III nach ca. 2 Tagen. Zellulose II brauchte 3 Tage, um vollständig in Lösung zu gehen, Zellulose I noch länger.

Damit ist zu ersehen, daß die Esterifizierungsgeschwindigkeit doch wesentlich von der Art der Vorbereitung der Zellulose abhängt. Mit gewöhnlicher Zellulose verliet die Reaktion recht träge, besser schon mit Hydrozellulose, bei der wir doch eine Anätzung und teilweise Aufspaltung des Moleküls annehmen. Merserisierte Baumwolle und Zellulose, die aus Viscoselösung abgeschieden war, reagierten ungefähr gleich gut. Am besten reagierte jedoch die aus Kupferoxydammoniaklösung regenerierte Zellulose. Bei dieser, die sich von den anderen Zellulosen äußerlich schon dadurch unterscheidet, daß sie völlig strukturlos ist, müssen wir wohl einen noch weitergehenden Abbau und eine weitere Verkleinerung des Moleküls annehmen. Denn dadurch ist die leichte Esterifizierbarkeit wohl am besten zu erklären.

ad b) Katalysatoren. Der Vorgang bei der Veresterung der Zellulose mit Ameisensäure ist folgender: Die Zellulose reagiert mit der Ameisensäure unter Bildung des Esters und Austritt von Wasser. Um einer Verdünnung der Ameisensäure vorzubeugen, muß das entstandene Wasser durch konzentrierte Schwefelsäure, wasserfreies Chlorzink oder andere als Kondensationsmittel bezw. Katalysatoren wirkende Substanzen unschädlich gemacht werden. Das entstandene Zelluloseformiat ist in der überschüssigen Ameisensäure löslich und kann aus dieser Lösung am einfachsten durch Wasser ausgefällt werden. — Die Reaktion kann nun durch Zusatz geeigneter Substanzen, sogenannter Katalysatoren, beschleunigt werden. In den verschiedenen Patentschriften werden als Katalysatoren bei der Formylierung der Zellulose konzentrierte Schwefelsäure, Chlorzink, Sulfurylchlorid, Chlorsulfonsäure u. a. vorgeschlagen, doch wird dabei stets mit Ameisensäure von 98—100 % Gehalt gearbeitet. Da mir nur Ameisensäure von ca. 90—92 % zur Verfügung stand, so konnte Sulfurylchlorid und Chlorsulfonsäure nicht verwendet werden.

Da die bisher bekannten Katalysatoren die Erwartungen, die man in sie gesetzt hatte, nicht erfüllt hatten und wie z. B. Schwefelsäure brüchige und darum unbrauchbare Produkte geliefert hatten, so war die Aufgabe gestellt worden, durch neue Katalysatoren einen passenden Ersatz zu schaffen.

Bei diesen Versuchen wurden die Salze der seltenen Erden, Berylliumoxyd, Titansulfat und Formalyd, ohne Erfolg angewendet. Die Veresterung wurde dabei durch Eintragen von 10 Teilen Zellulose in ein Gemisch von 100 Teilen Ameisensäure und einigen Kubikzentimetern konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen. Dann wurde der Katalysator zugesetzt. Durch einen Parallelversuch, der mit gleichen Mengen der Reagentien, jedoch ohne Katalysator angesetzt wurde, konnte die Wirkung des Katalysators beobachtet werden. — Besser als die oben genannten Zusätze wirkte wasserfreies Kupfersulfat in Verbindung mit wenig konzentrierter Schwefelsäure. Die Veresterung verlief normal, nur etwas schneller, und zwar so, daß der Parallelversuch erst nach 3 Tagen das gleiche Stadium erreichte, wie der Originalversuch nach 2 Tagen. — Ein anderer Versuch wurde mit wasserfreiem Aluminiumchlorid als Zusatz gemacht. Mehrere Versuche verliefen gleich günstig, und zwar in der Hälfte der Zeit, wie die Parallelversuche. Ja, es gelang sogar, die Zellulose mit der 90 prozentigen Ameisensäure und Aluminiumchlorid ohne Zusatz von Schwefelsäure zu verestern. Allerdings brauchte diese Reaktion 4 Tage. — Am wichtigsten erscheint jedoch Phosphorpentachlorid als Katalysator. In Verbindung mit sehr wenig konzentrierter Schwefelsäure verestert Phosphorpentachlorid die Zellulose schon in ca. 4 Stunden, während der Parallelversuch ohne Phosphorpentachlorid 3 Tage dauerte. Sogar nicht vorbereitete, gewöhnliche Zellulose ging in der gleichen kurzen Zeit vollständig in Lösung.

ad c) Zusammensetzung der Zelluloseformiate. Zur Isolierung und weiteren Untersuchung der Ester wurde jedesmal folgendermaßen verfahren: Die Lösung von Zelluloseformiat in Ameisensäure wurde durch Glaswolle filtriert, das Filtrat floß in Eiswasser. Auf diese Weise scheidet sich nämlich der Ester ziemlich körnig ab und kann leicht filtriert werden. Wurde die Ausfällung des Esters auf andere Weise vorgenommen, z. B. indem Wasser in die Formiatlösung gegeben wurde, so schied sich der Ester in schleimiger Form ab und war sehr schwer zu filtrieren. Der Ester wurde dann bis zum Verschwinden der sauern Reaktion mit Wasser gewaschen, mit Alkohol und Aether behandelt und bei 105° getrocknet. Alle auf die verschiedenen Arten erhaltenen Formiate unterschieden sich äußerlich fast gar nicht, waren vollständig amorph, hatten keinen Schmelzpunkt und waren in allen angewandten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ameisensäure, unlöslich. Als Lösungsmittel wurden versucht: Verdünnte Mineralsäuren, verdünnte Essigsäure, Benzol, Toluol, Chloroform, Azetylentetrachlorid, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Azeton, Epichlorhydrin u. a. mehr alle jedoch mit dem gleichen negativen Erfolge.

Die Elementaranalyse der verschiedenen Formiate ergab für alle fast die gleiche chemische Zusammensetzung.

Für ein mit Kupfersulfat hergestelltes Formiat wurde gefunden: C = 42,54 %, H = 6,45 %.

Ein mit Aluminiumchlorid hergestelltes Formiat ergab: C = 42,37 %, H = 6,41 %.

Ein mit Phosphorpentachlorid hergestelltes Formiat ergab: C = 42,71 %, H = 6,33 %.

Daraus ist ersichtlich, daß diese verschiedenen Formiate von gleicher chemischer Zusammensetzung waren. Da der theoretische Wert eines Monoformiates der Formel $C_{18}H_{29}O_{14}.OOCH$ für C = 44,31 %, H = 5,69 %, der eines Diformiates der Formel $C_{18}H_{28}O_{13}(OOCH)_2$ für C = 44,21 %, H = 5,26 %, ergibt, so geht aus den Elementaranalysen mit Sicherheit hervor, daß die bei der Esterifizierung erhaltenen Produkte keinen Anspruch darauf haben, wohl definierte Ester zu sein.

Zu dem gleichen Resultate kommt man auch, wenn man den Säuregehalt der verschiedenen Ester vergleicht.

Der qualitative Nachweis der Ameisensäure geschah nach der Vorschrift Ost[1]) folgendermaßen: Etwa 1 g Zelluloseformiat wurde 3 Tage lang in der Kälte mit ca. 50 prozentiger Schwefelsäure behandelt. Darauf wurde mit Wasser verdünnt, und die abgespaltene Ameisensäure durch Destillation im Wasserdampfstrom abgetrieben und im Destillat nachgewiesen. Das Destillat, obgleich stark verdünnt, reduzierte ammoniakalische Silberlösung. Um ganz sicher zu gehen, wurde das Destillat mit Kalilauge neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Der erhaltene Rückstand zeigte ebenfalls sehr deutliche Reduktionskraft gegenüber ammoniakalischer Silberlösung.

Die quantitative Bestimmung der Ameisensäure gestaltete sich ähnlich, nur wurde dabei die Ameisensäure im Destillat durch Titrieren mit einer n/5 $Ba(OH)_2$-Lösung bestimmt.

Beispiel:

Angewandte Substanz: 0,9342 g Formiat.

Verbraucht wurden 14,5 ccm n/5 $Ba(OH)_2$. Dies entspricht einem Gehalte von 14,28 % Ameisensäure.

Bei anderen Versuchen wurde die Ameisensäure im Destillat durch Titrieren mit n/10 NaOH bestimmt.

Beispiel:

Angewandte Substanz 1,3246 g Formiat.

Verbraucht wurden 35,9 ccm n/10 NaOH. Dies entspricht einem Gehalte von 12,46 % Ameisensäure.

Höherer Gehalt an Ameisensäure als 14,28 % wurde bei keinem der verschiedenen Ester gefunden. Der Säuregehalt der verschieden hergestellten Formiate schwankte meistens zwischen 12 und 14 %. Daraus ergibt sich wieder, daß die verschiedenen Ester von ziemlich gleicher chemischer Beschaffenheit waren. Der theoretische Gehalt eines Monoformiates der Formel $C_{18}H_{29}O_{14}.OOCH$ an Säure beträgt 13,07 %, der eines Diformiates der Formel $C_{18}H_{28}O_{13}(OOCH)_2$ 24,21 %. Danach würde also die entstandene Ester am besten einem Monoformiate entsprechen. Da aber seine Elementarzusammensetzung keineswegs dem Monoformiate entspricht, so muß man eben annehmen, daß kein wohl definierter Ester, sondern ein Gemisch von verschieden hohen Esterifizierungsstufen verschieden weit aufgespaltener Zellulosemoleküle vorliegt.

Eine höhere Esterifizierung konnte nicht erreicht werden. Sie wurde angestrebt dadurch, daß das Zelluloseformiat abermals in Ameisensäure gelöst und wieder ausgefällt wurde. Die weitere Behandlung geschah, wie schon vorher beschrieben. Der für so hergestellte Produkte gefundene Säuregehalt betrug einmal 65,63 %, ein anderes Mal 73,01 %. Da der theoretische Wert für das höchst mögliche Formiat, das Hexaformiat der Formel $C_{18}H_{24}O_9(OOCH)_6$ nur 58,97 % an Säure beträgt, so ist daraus ohne weiteres zu ersehen, daß bei der zweiten Veresterung das Zellulosenmolekül wahrscheinlich unter Bildung saurer Produkte aufgespalten worden ist.

ad d) Verlauf der Veresterung. Um zu sehen, ob bei der Formylierung der Zellulose gleichzeitig eine Umwandlung in Hydrozellulose stattgefunden hatte, wurde aus dem Ester durch Verseifen die Zellulose wieder abgespalten und auf ihre Reduktionskraft gegenüber Fehlingscher Lösung geprüft. Wenn gewöhnliche Zellulose, die nicht reduziert, verestert worden war, und in der aus dem Ester abgeschiedenen Zellulose Reduktionskraft nachgewiesen werden konnte, so war damit bewiesen, daß gleichzeitig mit der Veresterung eine Veränderung im inneren Bau des Zellusemoleküls vor sich gegangen sein mußte. Schwalbe hat die Menge Kupfer, die von 100 g Zellulose reduziert wird, als die Kupferzahl der Zellulose bezeichnet. Die höhere oder niedrigere Kupferzahl der Zellulose bietet uns einen Anhalt dafür, daß die Zellulose einem stärkeren oder schwächeren Angriffe ausgesetzt war.

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie. 1910. 446.

Es wurde zunächst qualitativ auf Reduktionskraft der abgeschiedenen Zellulose geprüft. Zu diesem Zwecke wurde ein Formiat, welches aus gewöhnlicher Zellulose unter Zusatz von Phosphorpentachlorid dargestellt worden war, mit za. 50prozentiger Schwefelsäure kalt verseift. Die abgespaltene Zellulose wurde abfiltriert, gewaschen und in Fehlingsche Lösung gebracht. Beim Erwärmen schelden sich große Mengen Kupferozyd ab.

Die quantitative Bestimmung der Kupferzahl geschah nach der Vorschrift von Schwalbe[4]). Die aus dem Formiate durch Verseifen abgeschiedene Zellulose wurde mit 300 ccm Wasser in einen Kolben von $1^1/_3$ Liter gebracht. Dieser Kolben war mit 3 Oeffnungen versehen; durch die mittelste Oeffnung führte ein Rührer, der durch einen Elektromotor in Bewegung gesetzt wurde; an der einen seitlichen Oeffnung war ein Liebigscher Kühler angebracht; die andere Oeffnung war zum Einführen der Reagentien bestimmt. Die Fehlingsche Lösung wurde folgendermaßen hergestellt: 629 g Seignettesalz und 200 g Aetznatron werden in 2 Liter Wasser gelöst. Die Kupfersulfatlösung erhält man durch Lösen von 138,56 g kristallisiertem Kupfersulfat in 2 Liter Wasser.

Es wurde nun durch die seitliche Oeffnung mittels Tropftrichters ein Gemisch von 50 ccm kochender Seignettesalzlösung und 30 ccm kochender Kupfersulfatlösung in den Kolben gebracht und durch eine Gasflamme erhitzt. Von dem Augenblicke an, wo wieder alles ins Sieden geraten war, wurde unter stetem Rühren $^1/_4$ Stunde lang gekocht. Dann wurde der Kolben vom Rührer getrennt, und das abgeschiedene Kupferoxydul mit der Zellulose abfiltriert und bis zum Verschwinden der Kupferreaktion gewaschen. Dann wurde das Kupferoxydul in verdünnter Salpetersäure gelöst. Das Kupfer wurde nicht, wie Schwalbe vorschreibt, elektrolytisch bestimmt, sondern als Kupfersulfür. Dabei wurde eine Kupferzahl von 8,65 gefunden.

Beispiel:

Angewandte Substanz: 1,3246 g Formiat.
Abgespaltene Säure: 0,1652 g.
Regenerierte Zellulose: 1,1594 g.
Gefundenes CuS 0,1254 g entsprechend 0,1003 g Cu.
1,1594 g Zellulose entsprechend 0,1003 g Cu.
100 g „ „ 8,65 g Cu.

Damit ist bewiesen, daß bei der Veresterung der Zellulose auch eine Veränderung im innern Bau des Moleküls vor sich gegangen sein muß.

Papiergarne und Textilose von Dozent Dr. Richard Schwarz in Wien. Die Papierfabrikation verwendet hauptsächlich vier Arten von Rohstoffen, und zwar Holz, Hadern, Stroh und schon einmal gebrauchtes Papier (Makulatur). Das Holz, welches den weitaus größten Prozentsatz ausmacht, kommt vornehmlich als Fichte, Tanne, Pappel, Birke, Espe usw. zur Verwendung und wird entweder auf mechanischem Wege durch Schleifen oder neuerdings durch Quetschen verarbeitet, wodurch man den geringwertigeren Holzschliff oder Holzstoff erhält, der noch alle Gewebselemente enthält, oder aber auf chemischem Wege, der die bessere und höherwertige Holzzellulose ergibt. Letztere wird wieder je nach der Behandlung des Holzes in Sulfit-, beziehungsweise in Natronzellulose unterschieden. Der Gebrauch des Papiers an Stelle von Textilgeweben in einzelnen Verwendungszwecken ist schon recht alt. So benützten zum Beispiel die Japaner, die bis vor kurzem nur Papiere bester Qualität (frei von Holzstoff) erzeugten, Taschentücher und Wäsche schon lange aus Papier, und im russisch-japanischen Kriege kam auch Verbandmaterial daraus zur Anwendung. Da aber Papierwäsche nicht so gut aussieht wie zum Beispiel Baumwoll- oder Leinenwäsche und auch andere Nachteile zeigt, kam man auf die Idee, nicht mehr das fertige Papier, sondern Gewebe aus Papier herzustellen und für diese Zwecke zu verwenden. Die Garne aus Papier werden derart verfertigt, daß man zunächst die Holzzellulose in Holländern in einen Faserbrei überführt, der dann in Rührbütten gebracht und von hier durch Regulatoreinrichtungen in bestimmten Mengen an die Knotenfänger und schließlich weiter an Zylinder- oder Langsiebmaschinen (nach Art der Papiermaschinen) abgegeben wird. Auf diesen sogenannten „Vorgarnmaschinen" werden nun entweder ungeteilte Stoffbahnen, die später in schmale Streifen zerlegt werden, oder aber sofort einzelne schmale Bänder von zwei bis fünfzehn Millimeter Breite erzeugt, zum Beispiel dadurch, daß die Siebe abwechselnd aus durchlässigem und undurchlässigem Material bestehen, so daß der Papierstoff sich nur auf den durchlässigen Streifen absetzt. Die Bänder passieren dann noch eine Presse und einen Trockenzylinder, um sie bis zu einem gewissen Grade zu entwässern, hierauf werden sie in einem Drehtopf aufgefangen und direkt der Spinnmaschine vorgesetzt, die sie in einem Spinngange zu fertigem „Garn" verspinnen. Die „Zellstoffgarne" dieser Art, deren Dicke von der gewählten Breite und von der Stärke des Papiers, das als Ausgangsmaterial diente, abhängig ist, erhielten verschiedene Namen, zum Beispiel Licellagarn, Silvaligarn (von Silva: der Wald) oder Xylolingarn (von Xylos: das Holz). Sie ähneln in ihrem Aussehen Spagatschnüren, zeigen eine gewisse Steifheit und werden für sich allein oder in Verbindung mit anderen Spinnstoffen für die Teppichfabrikation, zur Herstellung von Dekorationsstoffen, für Kabelisolierzwecke, zur Säckefabrikation usw. verwendet. Die Teppiche daraus sind zwar dauerhaft, waschbar und sehr hygienisch, doch erfreuen sie sich bei uns in Oesterreich keiner besonderen Beliebtheit, da sie zu „kalt" sind. In Deutschland hingegen haben sie stärkeren Absatz gefunden, was vielleicht mit der „kälteren Natur" unserer nördlichen Nachbarn zusammenhängt. In Wasser eingeweicht, verlieren die Papiergarne viel von ihrer Festigkeit, die allerdings nach dem Trocknen bald wiederkehrt. Um ein weicheres Gehen auf diesen Papierteppichen zu erreichen, legt man sie mitunter auf Filz. Wenig bewährt haben sich auch die Säcke aus Papiergarn, weil die Garne zu glatt sind und die durch die Fadenbindung gebildeten quadratischen Lücken des Gewebes nicht so wie bei Jutestoffen einfach durch Breitdrücken mittelst Kalanders (Preßzylinder) geschlossen werden können. Nimmt man hingegen mehr Fäden, um die Gewebe dichter zu binden, so werden dadurch das Gewicht und auch der Preis des fertigen Papiergewebes bedeutend erhöht. Besser bewährt haben sich solche Säcke, deren Kette aus Silvalin- und deren Schluß aus Jutegarn hergestellt wurde. Aber die Vorteile der Papiergarne, wie ihre Billigkeit, dann ihre vollkommene Geruchlosigkeit (zum Unterschied von Jutegeweben) und daß sie schlechte Wärmeleiter sind, waren gegenüber ihren Nachteilen — geringere Haltbarkeit, hohes Gewicht, Empfindlichkeit gegen Nässe, zu große Glätte — zu wenig ausschlaggebend, als daß sie sich ein größeres Absatzgebiet dauernd hätten erobern können. Erwähnt sei noch, daß schon in alten Teppichen Goldfäden gefunden wurden, die wie leonische Gespinste aussahen und aus zusammengerolltem Goldpapier bestanden.

Nun kam die Textilose an die Reihe, ein Produkt, welches nach seiner Herstellung eine Kombination von Papiergarn und Textilfasern vorstellt und Emil Claviez in Adorf i. V. zum Erfinder hat. Es wird durch Fixierung von Baumwollabfällen auf Papierstoff in der Weise erzeugt, daß ein Vließ, das heißt ein schleierartiges Gebilde von Baumwollfasern, wie es von der Krempelmaschine der Baumwollspinnerei geliefert wird, auf der einen Seite eines als abwickelnde Rolle vorliegenden, besonders kräftigen und egalen Papieres geklebt wird, worauf nach Zerlegung dieses so präparierten Papieres in schmale Streifen durch einen Spinnprozeß, also durch Drehung des Streifens, das Kunstgarn gewonnen wird. Es enthält ungefähr zehn Prozent baumwollener (oder auch schafwollener) Fasern, läßt sich so wie das gewöhnliche Papiergarn waschen, bleichen und färben und zeigt eine entsprechende Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Nässe, vorausgesetzt, daß bestes Papier zu seiner Fabrikation verwendet wird. Daraus erzeugte Säcke, die das wichtigste Anwendungsgebiet neben Teppichen, Möbelbezügen und dergleichen werden sollen, haben gegenüber Jutesäcken eine geringere Staubdurchlässigkeit, zumal die bei der Appretur ineinander verwickelten Baumwollfasern sich durch den Zement oder sonstige verpackte Pulver versacken. Die Behauptung aber, daß sich solche Säcke um 20 Prozent billiger stellen als Jutesäcke, ist nur bedingt richtig; denn wie oben bereits angeführt, unterliegt die Jute zu großen Preisschwankungen. Daß ein starker Preisrückgang des Naturproduktes eine erst im Entwicklungsstadium begriffene Industrie eines Kunstproduktes auch gefährden kann, soll nur an einem Beispiel gezeigt werden. Als die Japaner in den Besitz der Insel Formosa gelangten, schraubten sie unausgesetzt die Preise für Kampfer hinauf, und Europa, der größte Konsument (für Zelluloid), mußte sich dieser Monopolwirtschaft solange fügen, bis es eines Tages in Deutschland gelang, den Kampfer auf synthetischem Wege herzustellen. Letzterer war viel billiger als der natürliche Kampfer; doch als die Japaner hievon Kenntnis erhielten, fielen die Preise des Naturproduktes in kurzer Zeit so gewaltig, daß die Produktion des künstlichen Kampfers, weil unrentabel, zeitweise eingestellt werden mußte. Auch in dem Falle des Textilosegarnes liegt ein Kunstprodukt vor, welches dem Naturprodukt, der Jute, Konkurrenz bereiten soll. Vorläufig steht man in Indien dieser Neuerung noch skeptisch gegenüber, doch muß immerhin mit der Möglichkeit eines starken Preisrückganges, beziehungsweise einer wesentlich vermehrten Anbaufläche für Jute, gerechnet werden. Uebrigens hat sich ja schon früher bei dem gewöhnlichen Papiergarn gezeigt, daß ein Steigen der Jutepreise einen erhöhten Absatz von Zellstoffgarn und umgekehrt ein Sinken der Jutepreise eine verringerte Nachfrage nach Papiergarn sofort zur Folge hatte. Auch wird in den verschiedenen Ländern, in welchen das Textilosegarn erzeugt werden wird, noch ein Kampf inbezug auf die Frachtkosten zu führen sein. Während nämlich ein Waggon ungefähr 10.000 Kilogramm Jutematerial faßt, gehen nur zirka 4000 Kilogramm Textilosegarn auf das gleiche Volumen!

(Aus der „Neuen freien Presse".)

Faturan und seine Bearbeitung. Unsere vorwärtsstrebende Zeit hat es sich besonders angelegen sein lassen, Ersatz zu schaffen für viele immer teurer werdende Naturprodukte. Daß dieses in vielen Fällen von Erfolg gewesen ist, lehren die verschiedensten Patente; zahlreich sind jedoch die Erfindungen, welche zwar im Laboratorium zunächst Erfolge zeigten, bei der Großfabrikation sich aber derart teuer stellten, daß an eine weitgehende Einführung nicht gedacht werden konnte, indem sich in der Praxis oft genug Tatsachen ergeben, welche eine technische Verwendung durch Eigentümlichkeiten des Materials ausschließen.

Unter den vielen, in neuerer Zeit auf den Markt gekommenen Kunstprodukten hat auch das Faturan erst eine Reihe von Verbesserungen durchmachen müssen, ehe es sich in seiner jetzigen Gestalt zeigen konnte. Heute kann man sagen, daß es Eigenschaften aufzuweisen hat, welche es gerade für Drechslerarbeiten, wie Zigarrenspitzen, Petschafthefte, Briefmessergriffe usw. geeignet erscheinen

[4]) Zeitschr. f. angew. Chemie. 1910. 924.

lassen. Seine leuchtenden Farben, seine Unempfindlichkeit gegen Wasser, seine Unbrennbarkeit und seine hohe elektrische Isolierfähigkeit geben weitere Wege, auf welchen das Faturan sich Absatzgebiete zu schaffen vermag. Nicht vergessen werden darf auch die Knopfindustrie, welche das Material eben wegen seiner Farbenpracht vorzüglich verwenden kann.

Faturan wird erzeugt von den Kautschukwerken Dr. Heinr. Traun & Söhne, vorm. Harburger Gummi-Kamm Co., Hamburg, und ist durch Patent gegen Nachahmung geschützt. Hergestellt wird es in allen erdenklichen Farben, vom lichten Gelb bis zum tiefsten Schwarz. Dabei werden aber Farbeneffekte möglich, welche bisher noch von keinem anderen Material geboten werden konnten: unter anderen wird der sog. chinesische Goldfluß aufs Täuschendste nachgeahmt, auch werden streifige und marmorierte Zusammenstellungen in den verschiedensten Mustern hergestellt. Uni-Farben sowohl in transparent als auch in undurchsichtig. Als neueste Farben kommen lila und blau durchsichtige, elfenbeinartige und weiße Materialien in den Handel.

Geliefert wird das Material in runden Stangen von 5 mm Durchmesser an aufwärts und in Längen bis zu einem Meter; ferner in Platten, quadratischen und rechteckigen Streifen in den verschiedensten Stärken. Besonders aber muß hervorgehoben werden, daß dieses Material in allen möglichen faconierten kleineren Artikeln, z. B. Pfeifenspitzen, Stock- und Schirmgriffen, Knöpfen, Federhaltern, sowie anderen Gebrauchs- und Schmuckgegenständen, zur Weiterverarbeitung geliefert werden kann, wodurch eine große Materialersparnis erzielt wird. — Das Zuschneiden geschieht am besten mit nicht geschränkten feinzähnigen Kreissägen bei nicht zu schnellem Laufe; so sollte eine Säge von ca. 15 cm Durchmesser, 1 mm Stärke und mindestens 200 Zähnen mit etwa 1400 Touren per Minute laufen. Ein „Brennen" der Säge darf nicht stattfinden, ebenso ist ein zu starker Vorschub des Materials zu vermeiden, da sonst, wie beim Bernstein die scharfen Kanten durch Abspringen des Materials rauh werden; deshalb empfiehlt es sich sehr, das Material vor dem Schneiden in heißem Wasser zu durchwärmen. — Für das weitere Zurichten bedient man sich Glaspapier- Schmirgel- und Raspelscheiben. Ein wesentlicher Vorteil des Materials besteht darin, daß die für die Verarbeitung verwendeten Werkzeuge nur wenig stumpfen. Beim Drehen stellt man die Werkzeuge — verwendet werden Platt-, Schrot- und Schlichtstähle — möglichst wenig auf Schnitt, schnellen Lauf der Drehbankspindel kann man anwenden, nur müssen die Werkzeuge auch immer gut scharf gehalten werden. Der Stahl muß langsam angesetzt werden, da die glatte Haut des Materials etwas härter ist und deshalb leicht abspringt. — Zum Bohren verwendet man die auch bei Bernstein gebräuchlichen Plattbohrer, welche dünn sein und runde Seitenkanten haben müssen zwecks Erzielung tadellos sauberer Löcher. Auch Bohrer in der bekannten aufgeworfenen Form (Hornbohrer) können verwendet werden, nur müssen auch diese entsprechend dünn gearbeitet sein und scharf zur Verwendung kommen. — Um polierte Löcher zu erhalten, bedient man sich eines Spiralbohrers; das um etwa 0,2 — 0.3 mm kleiner vorgebohrte Loch wird voll Oel gegossen und dann langsam mit dem Spiralbohrer nachgebohrt. Das Zurückziehen des Stahles muß bei stillstehender Maschine erfolgen, um keine Rillen im Loch zu erhalten. — Bei allen Werkzeugen ist streng darauf zu achten, daß der beim Anschleifen entstandene Grat durch Schrägschleifen und sauberes Abziehen der Schneidkanten auf einem Oelstein entfernt wird. Dann entstehen beim Bearbeiten des Materials volle, lange Späne, an denen jeder Drechsler seine Freude hat. —

Gefeilte und geschliffene Sachen werden zunächst durch Schaben und Schmirgeln mittels Schmirgelleinen geglättet, dann mit Bimsstein und Wasser (besser mit Oel) vorpoliert und zwar entweder freihändig oder auf Filzscheiben, Schwabbelscheiben usw., wie solche allgemein im Gebrauch sind. Zum Nachpolieren lassen sich Schlemmkreide und Spiritus oder ein Gemisch aus Oel, Tripel und etwas grüner Seife, oder auch die verschiedenen käuflichen Polierseifen verwenden. Faturan läßt sich leicht und vorzüglich polieren.

Auch ein Biegen des Faturans ist möglich. Zu diesem Zwecke wird es erst in kochendem Wasser genügende Zeit durchwärmt, dann einen Augenblick an der Luft abgekühlt, worauf man es entweder frei von Hand biegt, wie man dies auch bei Bernstein macht, oder aber in entsprechenden Biegeformen. Ein Abkühlen in kaltem Wasser muß nachher wie bei jedem ähnlichen Material auf alle Fälle erfolgen.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12 o. P. 31 562. Verfahren zur Gewinnung von kristallisierten Dextrinen. — Dr. Hans Pringsheim, Charlottenburg. — 22. IX. 13.

45 l. C. 24 206 und 24 207. Verfahren zur Erhöhung der fungiziden und infektiziden Wirkungen von Stickstoffbasen; Zus. z. Pat. 257 848. — Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M. — 15. XII. 13.

8 l. H 59 855. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Leder. Maria Pauls, Cöln-Lindenthal. — 9. XII. 12.

22 h. C. 23 708. Verfahren zur Herstellung von Lacken aus Nitrozellulose oder Harzen. — Chemische Fabrik Buckau, Abteilung Dubois & Kaufmann, Mannheim-Rheinau. — 30. VII. 13.

22 i. F. 37 625. Verfahren zur Darstellung eines dem Gummiarabikum ähnlichen Klebstoffs. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. 12. XI. 13.

22 i. H. 64 179. Verfahren zur Wiedergewinnung von Leim und Glyzerin aus Leimpapierabfällen der Sandgebläseindustrie. — Paul Hey, Roßwein. — 31. X. 13.

39 a. K. 56 815. Mischmaschine, insbesondere für Gummi. — Fritz Kempter, Stuttgart. — 15. XI. 13.

39 a. K. 57 612. Mischmaschine, insbesondere für Gummi; Zus. z. Anm. K. 56 815. — Fritz Kempter, Stuttgart. — 26. I. 14.

39 b. B. 68 616. Verfahren zur Herstellung zelluloidähnlicher Massen. Wallace A. Beatty, New-York, V. St. v. A. — 26. VIII. 12.

39 b. T. 18 938. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten. — Konstantin Tarassoff, Moskau. — 10. IX. 13.

76 c. J. 15 296. Vorrichtung zum Anfeuchten in Rollen gewickelter, zu verspinnender Papierstreifen. — Fa. Ferd. Emil Jagenberg, Düsseldorf. — 16. XII. 12.

12 o. F. 37 296. Verfahren zur Reinigung von Azeton. — Dr. Karl Joh. Freudenberg, Berlin-Dahlem. — 20. IX. 13.

39 a. B. 69 688. Vorrichtung zum Verdampfen von Holzessig und ähnlichen Räuchermitteln zwecks Behandlung von Gummisaft oder geronnenem Rohgummi. — Francis Alban Byrne, Birmingham. — 28. XI. 12 (9. XII. 11).

80 b. J. 15 695. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Schieferplatten durch Verarbeitung von Gemischen künstlicher Fasermaterialien mit hydraulischen Mischungen. Jan Jack, Lodz (Rußl.). — 5. V. 13.

29 a. F. 37 914. Spinndüsenträger mit mehreren einzeln abstellbaren Düsen für Maschinen zur Herstellung künstlicher Gespinste aus geeigneten Lösungen. — Fabrique de Soie Artificielle d'Obourg (Société Anonyme), Obourg-les-Mons, u. Maurice Denis, Mons, Belgien. — 24. XII. 13.

3 e. Sch. 46 852. Verfahren zur Herstellung künstlicher Reiherfedern. — Georg Scherbel, Berlin. — 18. IV. 14.

8 k. P. 28 820. Verfahren zur Erzielung eines seidenartigen Glanzes auf Baumwolltüll und dergl. — Pausaer Tüllfabrik Akt.-Ges., Pausa i. Vogtland. — 9. V. 12.

8 l. K. 58 632. Verfahren zum Wasserdicht- und Kernigmachen von Kunstleder; Zus. z. Anm. K. 54652. — Konrad Krug, Kervenheim b. Kevelaer, u. Heinrich Böllert, Duisburg. — 21. IV. 14.

22 g. W. 41 207. Verfahren zur Herstellung eines gut trocknenden und elastischen, absolut farbbeständigen, dichten, fäulnishemmenden und haltbaren Anstrichmittels für Metall, Holz und Mauerwerk. — Max Wassermann, Kalk b. Köln. — 21. XII. 12.

22 h. B. 70 374. Harzlacke. — Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 24. I. 13.

38 h. L. 41 385. Verfahren zum Konservieren von Holz; Zus. z. Pat. 274 662. — Wilhelm Lichty, Neustadt a. H. — 9. II. 14.

39 b. J. 16 315. Verfahren zur Herstellung von Formlingen mit glatter Oberfläche aus wasserhaltigem Holzstoff. — Bohumil Jirotka, Berlin. — 22. VII. 13.

30 b. St. 18 034. Verfahren zur Herstellung elastischer und plastischer Massen aus Glyzeringelatine. — Julius Stockhausen, Crefeld. — 20. XII. 12.

8 h. H. 66 246. Linoleumartiger Belagstoff. — Richard Hüneke, Demmin. — 29. IV. 14.

8 m. C. 24 440. Verfahren zur Erzeugung von Eisfarben aus Kunstseide. — Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. — 16. II. 14.

8 n. G. 40 749. Verfahren zur Herstellung von Mustern auf Geweben aller Art durch Karbonisieren. — Henry Giesler, Spa, Belg. — 2. I. 14. (17. XI. 13).

39 a. K. 52 861. Verfahren zum Kühlen von Gelatine oder ähnlichen Stoffen. — Maurice Kind, Camden, V. St. A. 16. X. 12.

39 a. O. 8837. Mischwalzwerk für Kautschuk und ähnliche Stoffe. — Société A. Oller & Cie., Clermont-Ferrand Frankr. — 3. XI. 13 (27. X. 13).

39 a. St. 17 634. Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Gelatine, Kasein und ähnlichen plastischen Massen. Julius Stockhausen, Crefeld. — 27. VIII. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. August 1914 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.-, Ausl. M. 22.-, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ☐ Zusend. f. d. Redakt. an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bez. sow. für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heyse-Str. 26. | 4. Jahrgang Nr. 15

Ueber Nitrierung von Baumwolle.

Von Chemiker Hans Stocker in Würzburg.

	Hexa-nitro-	Penta-nitro-	Tetra-nitro-	Tri-nitro-	Zellu-lose
Molekulargewicht . .	594	549	504	459	324
Stickstoffgehalt . . .	14,14 %	12,75 %	11,11 %	9,13 %	—
Theoretische Ausbeute von 25 g Baumwolle .	45,8 g	42,3 g	39,8 g	35,4 g	—

Angewandte Materialien:

1. 66° Schwefelsäure = 95%. Frei von HCl; Spuren Stickoxyd sind vorhanden und mit Diphenylamin nachweisbar, jedoch nicht durch Nitrometer.
2. 48° Salpetersäure = 90,5% (frei von HCl. Spuren H_2SO_4 sind vorhanden. N_2O_4 wurden mit Kaliumpermanganat bestimmt und zwar nach Lunge.

Nitriersäure: Die Menge Schwefelsäure ist bei allen Versuchen konstant gleich 1000 g. Dieses Quantum stellt das Flüssigkeitsminimum dar, welches durch die Rücksicht auf die Möglichkeit handlichen Rührens geboten schien. Zu dieser Menge Schwefelsäure wurde die jeweils berechnete Menge Salpetersäure unter Wasserkühlung so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 60° stieg, um Verflüchtigungen von Salpetersäure möglichst zu vermeiden. Die Nitriersäure wurde stets sofort verwendet, um Wasserabsorption aus der Luft auszuschalten.

Baumwolle: Trockenes Baumwollgarn (welches vor der Verwendung im Exsikkator oder im Trockenschrank gehalten wurde) wurde in ca. 3 cm lange Stücke zerschnitten, da diese kleinen Partikelchen sich nach der Nitrierung leichter durcheinanderwirren lassen, und um so sicherer ein homogenes Produkt für die Analyse darstellen. Die Zerkleinerung noch weiter zu treiben ist unnötig, da probeweise vorgenommene Nitrierungen mit ca. 3 mm langen Stücken keine wesentlichen Abweichungen in Ausbeute und Stickstoffgehalt ergaben.

Je 25 g Baumwolle nach Vorschrift A I 17 (vgl. Tabelle A I) nitriert, ergaben folgende Resultate:

	Ausbeute (g)	N-Gehalt (%)
a) 3 mm lang	45,0	13,2
b) 3 cm lang	44,2	13,1
c) 3 cm lang	44,3	13,20

Nitrierung: Die Nitrierung wurde in der Weise ausgeführt, daß zu der Nitriersäure je 25 g trockene Baumwolle portionsweise in kurzen Zwischenräumen (von B ab in 2 Partien) gegeben wurde. Die Baumwolle wurde häufig mit einem Glasstab angerührt und nach der bestimmten Zeit (vgl. Tabellen) schnell auf einmal in viel Wasser (ca. 10 Liter) gegossen, darin lebhaft umgeschwenkt, dann sofort, um sie der Wirkung der verdünnten Säure zu entziehen, durch Ausdrücken von der größten Menge Säure befreit und sorgfältig gewaschen, d. h. bis das Waschwasser völlig neutral, aber säurefrei war. Dann wurde die Baumwolle mit 1200 ccm destilliertem Wasser angerührt und mit 5—10 ccm einer 10% Natriumkarbonatlösung versetzt. (Das destillierte Wasser wurde angewendet, um das Ausfallen der im Brunnenwasser vorhandenen Verunreinigungen an Calcium-Magnesium- etc. Salzen zu verhüten). Man ließ 1—2 Tage stehen. Danach wurde durch Dekantieren und Auswaschen u. aq. dest. die Baumwolle von der Sodalösung befreit, dann wurde ausgepreßt und bei 25 bis 30° C. getrocknet. Nach ca. 10 Tagen ist das Produkt gewöhnlich lufttrocken. Nunmehr wurde ein Teil (8—10 g) im Wägeglaschen im Exsikkator bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Die Gewichtsabnahme dieses Teiles gibt umgerechnet auf die lufttrockne Gesamtmenge die Gesamttrockenausbeute an Nitrozellulose; zur Prüfung der Genauigkeit dieser Methode wurden 40 g lufttrockene Nitrozellulose von 11% Stickstoffgehalt in 4 Portionen geteilt und jede für sich bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Nach dem Gewichtsverlust berechnete sich aus:

Teil 1 eine Gesamttrockenausbeute . . .	39,2 g
aus Teil 2	39,5 g
aus Teil 3	39,4 g
aus Teil 4	39,4 g.

Der Feuchtigkeitsgehalt der lufttrockenen Nitrozellulose beträgt durchschnittlich 2%. Nicht vollständig nitrierte Wollen können aber bis zu 5% Wasser zurückhalten.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß nach meinen Beobachtungen die Nitrozellulose um so leichter durch

Auswaschen zu entsäuern und sodann um so rascher im Exsikkator zu trocknen ist, je weniger Wasser die angewendete Nitriersäure enthält.

Beide Eigenschaften korrespondieren insofern, als die verdünnte Nitriersäure die Faser ungünstig zu beeinflussen scheint, vielleicht unter Bildung amyloidartiger Produkte, wodurch dieselbe von innen nach außen und ebenso von außen nach innen für Feuchtigkeit schwer durchlässig wird.

Die Stickstoffbestimmung wurde durchweg mit dem Nitrometer von Lunge nach den Vorschriften in „Lunges chemisch-technischen Untersuchungsmethoden" (1899; pag. 122) ausgeführt.

Die Löslichkeitsproben. Diese werden ausgeführt, indem hauptsächlich das Verhalten gegen Alkohol, Aether-Alkohol (1 : 1), Methylalkohol, Azeton, Amylazetat, Essigäther, Eisessig, Chloroform untersucht wurde. Dieselben erfolgten meist nur qualitativ, in wichtigen Fällen auch quantitativ.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde in der Regel 1 g Wolle mit 50 g Lösungsmittel behandelt.

Die Ergebnisse dieser Löslichkeitsproben berechtigen zu der nachfolgenden, allerdings nicht ganz scharfen Charakteristik:

In Azeton, Amylazetat und Essigäther lösen sich sämtliche vollständig nitrierten Zellulosen. Die Hexanitroprodukte von höchstem Stickstoffgehalt bilden mindestens einen klaren, durchsichtigen Gummi.

In Aethylalkohol lösen sich Nitrozellulosen mit einem Stickstoffgehalt von 10,7—11,3% meist klar.

Die in Aether-Alkohol (1 : 1) löslichen Produkte zeigen einen Stickstoffgehalt von 10,5—12,7%.

In Methylalkohol finden wir klare Löslichkeit zwischen einem Stickstoffgehalt von 10,2—11,9%. Für Eisessig gelten ziemlich dieselben Grenzen. In Chloroform sind die Nitrozellulosen unlöslich. Fällt der Stickstoffgehalt unter 10%, so treten in allen vorbenannten Lösungsmitteln rasch zunehmende Trübungen auf.

Die Probe mit alkalischer Zinnoxydullösung, worin vollständig nitrierte Produkte sich klar lösen, wurde späterhin ausschließlich durch die Löslichkeitsprobe mit Azeton ersetzt, welche dieselben Ergebnisse liefert und außerdem deutlicher zu erkennen ist, da die unangegriffene Baumwolle den Eindruck kurzer weißer Nadeln macht, während bei Verwendung von alkalischer Zinnoxydullösung fast immer eine Trübung bestehen bleibt.

Man sollte nun erwarten, daß sich die unangegriffene Baumwolle quantitativ, d. h. stickstofffrei isolieren ließe. Das gelingt aber nicht. Die Baumwolle hält vielmehr äußerst hartnäckig Nitrozellulose zurück.

So werden z. B. 9 g unvollständig nitrierte Zellulose von einem Stickstoffgehalt von 9,6% (entsprechend einem Gehalt von 67% Hexanitrozellulose) während 14 Tagen viermal mit je 500 g Azeton unter öfterem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Der Stickstoffgehalt des filtrierten und mit Azeton ausgewaschenen Rückstandes betrug noch immer 4,3% Stickstoff = 30% Hexanitrozellulose.

Man ersieht hieraus, wie schwierig die klebrige Pyroxilinlösung durch die Zellwände diffundiert. Nebenbei sei bemerkt, daß entgegen den alten vorliegenden Angaben aus einer Lösung von Nitrozellulose in alkalischem Zinnoxydul niemals durch Ansäuern Zellulose regeneriert wurde. Alle diesbezüglichen Proben fielen negativ aus. Die intensiv gelbgefärbte Lösung scheidet beim Ansäuern zunächst Zinnoxyde ab, welche sich in überschüssiger Salzsäure wieder klar lösen. Die gelbe Farbe deutet vielleicht darauf hin, daß hier ähnlich wie bei der β-Nitrotoluolsulfosäure (vgl. D. R.-P. 38735) unter dem Einfluß des Alkali eine intramolekulare Oxydation erfolgt.

Die Probe mit ammoniakalischer Silberlösung wurde lediglich qualitativ durchgeführt, da sich gezeigt hatte, daß Zelluloseschwefelsäuren nach dem Erwärmen mit fixen Alkalien (aber nicht mit NH_3) ammoniakalische Silberlösung reduzieren. Zu ihrer Ausführung wurden 5—10 mm der sauren Lauge (X) mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht, mit einigen ccm Silbernitratlösung (100 ccm $^1/_{10}$ N $AgNO_3$ + 50 ccm 25% NH_3 + 25 ccm H_2O) versetzt und dann etwas erwärmt.

Die Resultate aller angeführten Proben sind aus den Tabellen ersichtlich.

Tabelle A I.

Versuchsdauer: 1 Stunde (b. 25° C.)

25 g Baumwolle
1000 g 95% H_2SO_4
90% HNO_3

H_2SO_4 = 1,838 sp. Gew. (b. 22°)
HNO_3 = 1,489 sp. Gew. (b. 23°)
HNO_3 enthält 1,35% N_2O_4

Menge 90% HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an H_2O	Trocke ausbeute an Nitrozellulose	Stickstoffgehalt d. Nitrozellulose	Löslichkeit d. Nitrozellulose in Aether-Alkohol (1 : 1)	Löslichkeit in alkal. Zinnoxydull.	Reduktionskraft des Filtrates gegen ammoniak. Silberlösung
1 × 21,5 = 21,5 g	1,89	5,10	—	—	—	—	1 sehr stark
2 × 21,5 = 43,0 „	3,70	5,20	—	—	—	—	2 sehr stark
3 × 21,5 = 64,5 „	5,40	5,30	—	—	-	—	3 sehr stark
4 × 21,5 = 86,0 „	7,20	5,39	—	—	—	—	4 sehr stark
5 × 21,5 = 107,5 „	8,80	5,48	—	—	—	—	5–9 allmählich abnehmend
6 × 21,5 = 129,0 „	10,30	5,58	—	—	—	—	
7 × 21,5 = 150,5 „	11,90	5,65	28 g	4,4 %	7–20 nicht oder wenig löslich	7 fast unlöslich	
8 × 21,5 = 172,0 „	13,40	5,73	29 „	5,6 „		Löslichkeit wächst allmählich	
9 × 21,5 = 193,5 „	14,80	5,82	33,6 „	7,2 „			
10 × 21,5 = 215,0 „	16,20	5,88	36,5 „	8,7 „			10 sehr schwach (Bemerkung. Bei 1—4 findet Bildung von Zelluloseschwefelsäure statt.)
11 × 21,5 = 236,5 „	17,50	5,96	40 „	10,0 „		klar löslich	
12 × 21,5 = 258,0 „	18,80	6,07	40,6 „	11,8 „			
13 × 21,5 = 279,5 „	20,10	6,10	43,2 „	12,4 „			
14 × 21,5 = 301,0 „	21,30	6,16	44,2 „	12,9 „			
15 × 21,5 = 322,5 „	22,50	6,23	44,3 „	13,2 „			
16 × 21,5 = 344,0 „	23,60	6,27	44,3 „	13,28 „			
17 × 21,5 = 365,5 „	24,70	6,33	44,3 „	13,26 „			
18 × 21,5 = 387,0 „	25,80	6,40	44,4 „	13,30 „			
19 × 21,5 = 408,5 „	26,90	6,45	44,7 „	13,20 „			
20 × 21,5 = 430,0 „	27,90	6,50	44,2 „	13,10 „			

Tabelle A II.

Versuchsdauer: 2 Stunden (b. 25° C.)

25 g Baumwolle
1000 g 95% H_2SO_4
90% HNO_3

H_2SO_4 = 1,838 sp. Gew. (b. 22°)
HNO_3 = 1,487 sp. Gew. (b. 23°)
HNO_3 enthält 1,35% N_2O_4

Menge 90% HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an H_2O	Trockenausbeute an Nitrozellulose	Stickstoffgehalt d. Nitrozellulose	Löslichkeit in Aether-Alkohol (1 : 1)	Löslichkeit in alkal. Zinnoxydullösung	Reduktionskraft des Filtrates gegen ammoniak. Silberlösung
1 × 21,5 = 21,5 g	1,89	5,10	—	—	—	1 —	1
2 × 21,5 = 43,0 „	3,70	5,20	—	—	—	2 —	2 sehr stark
3 × 21,5 = 64,5 „	5,40	5,30	—	—	—	3 —	3
4 × 21,5 = 86,0 „	7,20	5,39	sehr wenig	ca. 2%	—	4 —	4
5 × 21,5 = 107,5 „	8,80	5,48	10,4 g	ca. 2%		5	5
6 × 21,5 = 129,0 „	10,30	5,58	19,1 „	4,27 „		6	6
7 × 21,5 = 150,5 „	11,90	5,65	23,1 „	6,27 „		7 Löslichkeit	7 abnehmend
8 × 21,5 = 172,0 „	13,40	5,73	29,1 „	7,73 „		8 wächst	8
9 × 21,5 = 193,5 „	14,80	5,82	33,1 „	9,20 „		9 allmählich	9
10 × 21,5 = 215,0 „	16,20	5,88	38,0 „	10,70 „		10	10
11 × 21,5 = 236,5 „	17,50	5,96	40,2 „	12,00 „	nicht oder	11	
12 × 21,5 = 258,0 „	18,80	6,07	43,4 „	12,80 „	unbedeutend	12 fast klar löslich	sehr schwach
13 × 21,5 = 279,5 „	20,10	6,10	43,4 „	12,87 „	löslich	13	
14 × 21,5 = 301,0 „	21,30	6,16	43,0 „	12,85 „			
15 × 21,5 = 322,5 „	22,50	6,23	43,0 „	12,50 „			(Bemerkung:
16 × 21,5 = 344,0 „	23,60	6,27	43,8 „	12,76 „		klar löslich	Bei 1—4 findet
17 × 21,5 = 365,5 „	24,70	6,33	42,0 „	12,70 „			Bildung von
18 × 21,5 = 387,0 „	25,80	6,40	42,3 „	13,00 „			Zellulose-
19 × 21,5 = 408,5 „	26,90	6,45	44,0 „	12,40 „			schwefelsäure
20 × 21,5 = 430,0 „	27,90	6,50	43,0 „	12,87 „			statt.)

Tabelle A III.

Versuchsdauer: 4 Stunden (b. 25° C.)

25 g Baumwolle
1000 g H_2SO_4 95%
HNO_3 90%

H_2SO_4 = 1,838 sp. Gew. (b. 22°)
HNO_3 = 1,489 sp. Gew. (b. 23°)
HNO_3 enthält 1,35% N_2O_4

Menge 90% HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an H_2O	Trockenausbeute an Nitrozellulose	Stickstoffgehalt d. Nitrozellulose	Löslichkeit in Aether-Alkohol (1 : 1)	Löslichkeit in alkal. Zinnoxydullösung	Reduktionskraft des Filtrates gegen ammoniak. Silberlösung
1 × 21,5 = 21,5 g	1,89	5,10	—	—	—	—	1
2 × 21,5 = 43,0 „	3,70	5,20	—	—	—	—	2 sehr stark
3 × 21,5 = 64,5 „	5,40	5,30	—	—	—	—	3
4 × 21,5 = 86,0 „	7,20	5,39	—	—	—	—	4
5 × 21,5 = 107,5 „	8,80	5,48	10,3 g	3,66 %		5 Löslichkeit	5
6 × 21,5 = 129,0 „	10,30	5,58	19,0 „	6,19 „		6 wächst	
7 × 21,5 = 150,5 „	11,90	5,65	27,6 „	8,36 „		7 allmählich	abnehmend
8 × 21,5 = 172,0 „	13,40	5,73	34,0 „	9,73 „		8	
9 × 21,5 = 193,5 „	14,80	5,82	37,0 „	11,26 „		9 fast klar löslich	9
10 × 21,5 = 215,0 „	16,20	5,88	38,0 „	12,20 „		10	10
11 × 21,5 = 236,5 „	17,50	5,96	41,0 „	12,85 „		11	
12 × 21,5 = 258,0 „	18,80	6,07	44,0 „	13,00 „	Nicht oder		sehr schwach
13 × 21,5 = 279,5 „	20,10	6,10	44,2 „	12,95 „	unbedeutend		
14 × 21,5 = 301,0 „	21,30	6,16	44,2 „	13,00 „	löslich		
15 × 21,5 = 322,5 „	22,50	6,23	44,2 „	13,00 „			(Bemerkung:
16 × 21,5 = 344,0 „	23,60	6,27	42,3 „	13,4 „		klar löslich	Bildung von
17 × 21,5 = 365,5 „	24,70	6,33	42,0 „	13,04 „			Zellulose-
18 × 21,5 = 387,0 „	25,80	6,40	42,4 „	12,48 „			schwefelsäure
19 × 21,5 = 408,5 „	26,90	6,45	42,4 „	12,9 „			bei 1—4.)
20 × 21,5 = 430,0 „	27,90	6,50	42,4 „	12,87 „			

Tabelle A IV.

Versuchsdauer: 8 Stunden (b. 25° C.)

25 g Baumwolle
1000 g H_2SO_4 95%
HNO_3 90%

H_2SO_4 = 1,838 sp. Gew. (b. 22° C.)
HNO_3 = 1,489 sp. Gew. (b. 23° C.)
HNO_3 enthält 1,35% N_2O_4

Menge 90% HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an H_2O	Trockenausbeute an Nitrozellulose	Stickstoffgehalt d. Nitrozellulose	Löslichkeit in Aether-Alkohol (1 : 1)	Löslichkeit in alkal. Zinnoxydullösung	Reduktionskraft des Filtrates gegen ammoniak. Silberlösung
1 × 21,5 = 21,5 g	1,89	5,10	—	—	—	—	1 sehr stark
2 × 21,5 = 43,0 „	3,70	5,20	—	—	—	—	2
3 × 21,5 = 64,5 „	5,40	5,30	—	—	—	—	
4 × 21,5 = 86,0 „	7,20	5,39	—	—	—	—	
5 × 21,5 = 107,5 „	8,80	5,48	11,5 g	3,95 %		5	abnehmend
6 × 21,5 = 129,0 „	10,30	5,58	24,3 „	6,85 „			
7 × 21,5 = 150,5 „	11,90	5,65	29,4 „	8,07 „		allmählich	
8 × 21,5 = 172,0 „	13,40	5,73	34,4 „	10,42 „		zunehmend	8
9 × 21,5 = 193,5 „	14,80	5,82	39,4 „	11,86 „			9
10 × 21,5 = 215,0 „	16,20	5,88	40,4 „	11,90 „		10	
11 × 21,5 = 236,5 „	17,50	5,96	41,4 „	12,30 „		11 fast klar löslich	
12 × 21,5 = 258,0 „	18,80	6,07	41,8 „	12,94 „	nicht oder	12	
13 × 21,5 = 279,5 „	20,10	6,10	43,2 „	12,94 „	unbedeutend		sehr schwach
14 × 21,5 = 301,0 „	21,30	6,16	41,3 „	12,40 „	löslich		
15 × 21,5 = 322,5 „	22,50	6,23	41,8 „	13,27 „			
16 × 21,5 = 344,0 „	23,60	6,27	42,3 „	13,00 „		klar löslich	(Bemerkung:
17 × 21,5 = 365,5 „	24,70	6,33	43,3 „	12,90 „			1—4 Bildung
18 × 21,5 = 387,0 „	25,80	6,40	44,3 „	12,82 „			von Zellulose-
19 × 21,5 = 408,5 „	26,90	6,45	44,4 „	12,80 „			schwefelsäure
20 × 21,5 = 430,0 „	27,90	6,50	42,8 „	13,26 „			

Tabelle A V.

Versuchsdauer: 16 Stunden (b. 25° C.)

25 g Baumwolle
1000 g H_2SO_4 95%
HNO_3 90%

H_2SO_4 = 1,838 sp. Gew. (b. 22° C.)
HNO_3 = 1,489 sp. Gew. (b. 23° C.)
HNO_3 enthält 1,35% N_2O_4

Menge 90% HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an H_2O	Trockenausbeute an Nitrozellulose	Stickstoffgehalt d. Nitrozellulose	Löslichkeit in Aether-Alkohol (1 : 1)	Löslichkeit in alkal. Zinnoxydullösung	Reduktionskraft des Filtrates gegen ammoniak. Silberlösung
1 × 21,5 = 21,5 g	1,89	5,10	—	—	—	—	1 sehr schwach
2 × 21,5 = 43,0 „	3,70	5,20	—	—	—	—	2
3 × 21,5 = 64,5 „	5,40	5,30	—	—	—	—	3 abnehmend
4 × 21,5 = 86,0 „	7,20	5,39	—	—	—	—	4
5 × 21,5 = 107,5 „	8,80	5,48	21 g	6,21 %		5	5
6 × 21,5 = 129,0 „	10,30	5,58	29 „	8,40 „			6 schwach
7 × 21,5 = 150,5 „	11,90	5,65	36,7 „	10,32 „		allmählich	7
8 × 21,5 = 172,0 „	13,40	5,73	32,2 „	11,74 „		zunehmend	
9 × 21,5 = 193,5 „	14,80	5,82	40,7 „	12,67 „			
10 × 21,5 = 215,0 „	16,20	5,88	42 „	12,86 „		10	
11 × 21,5 = 236,5 „	17,50	5,96	42,8 „	12,77 „		11 fast klar	
12 × 21,5 = 258,0 „	18,80	6,07	42,2 „	12,90 „	nicht oder unbedeutend löslich	12	
13 × 21,5 = 279,5 „	20,10	6,10	42,8 „	12,98 „			
14 × 21,5 = 301,0 „	21,30	6,16	43 „	12,65 „			sehr schwach
15 × 21,5 = 322,5 „	22,50	6,23	43,2 „	12,90 „			
16 × 21,5 = 344,0 „	23,60	6,27	43 „	13,60 „		klar löslich	(Bemerkung:
17 × 21,5 = 365,5 „	24,70	6,33	43,1 „	12,92 „			1—4 Bildung
18 × 21,5 = 387,0 „	25,80	6,40	42,1 „	12,80 „			von Zellulose-
19 × 21,5 = 408,5 „	26,90	6,45	42,9 „	12,94 „			schwefelsäure)
20 × 21,5 = 430,0 „	27,90	6,50	42,7 „	12,81 „			

Tabelle A VI.

Versuchsdauer; 3 Stunden (b. 25° C.)

25 g Baumwolle
1000 g H_2SO_4 95%
HNO_3 90%

HNO_3 enthält 0,5% N_2O_4

I. Baumwolle ohne Rühren eingetragen.

Menge HNO_3 90%	Prozentgehalt der Nitrosäure an HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an H_2O	Trockenausbeute an Nitrozellulose	Stickstoffgehalt d. Nitrozellulose	Löslichkeit in Aether-Alkohol (1 : 1)	Löslichkeit in Azeton
11 × 21,5 = 236,5 g	17,50	5,96	42,20 g	12,4 %	Spur löslich	enthält noch Baumwolle
13 × 21,5 = 279,5 „	20,10	6,10	43,90 „	13,2 „		klar löslich
15 × 21,5 = 322,5 „	22,50	6,23	44,40 „	13,2 „	unlöslich	„
17 × 21,5 = 365,5 „	24,70	6,33	43,90 „	13,2 „		„
19 × 21,5 = 408,5 „	26,90	6,45	43,80 „	13,2 „		„
II. Nitrierbrei alle 10 Minuten durchgerührt.						
11 × 21,5 = 236,5 g	17,5	5,96	43 g	12,83 %	Spur löslich	enthält noch Baumwolle
13 × 21,5 = 279,5 „	20,1	6,10	43,8 „	13,10 „	unlöslich	klar löslich
15 × 21,5 = 322,5 „	22,5	6,23	43,4 „	13,20 „	„	„
17 × 21,5 = 365,5 „	24,7	6,33	43,7 „	13,10 „	„	„
19 × 21,5 = 408,5 „	26,9	6,45	43 „	13,30 „	„	„

Die Nitrozellulosen **sub I 11—19** sind unlöslich in Alkohol, Methylalkohol, spurweise löslich in Eisessig. Mit Amylazetat und Essigäther bilden sie einen dicken, klaren Gummi. Für die Produkte **sub II 11—19** gilt dasselbe.

Tabelle B I.

Versuchsdauer: 2 Stunden (b. 25° C.)

25 g trockene Baumwolle
1000 g H_2SO_4 95%
HNO_3 80%

H_2SO_4 = 1,838 sp. Gew. (b. 22° C.)
HNO_3 = 1,457 sp. Gew. (b. 22° C.)
HNO_3 enthält 0,67% N_2O_4

Menge 80% HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an H_2O	Trockenausbeute an Nitrozellulose	Stickstoffgehalt der Nitrozellulose	Löslichkeit in Aether-Alkohol (1 : 1)	Löslichkeit in Azeton	Reduktionskraft der ammoniak. Ag.-Lösung	Bemerkungen
1 × 24,3 = 24,3 g	1,89	5,35	—	—			1 sehr stark	Bei 1—3 Bildung von
2 × 24,3 = 48,6 „	3,70	5,69	—	—			2 „	Zelluloidschwefelsäure
3 × 24,3 = 72,9 „	5,40	6,02	—	—			3 „	
4 × 24,3 = 97,2 „	7,10	6,32	9,7 g	2,85 %		4 wenig löslich	4 stark	
5 × 24,3 = 121,5 „	8,66	6,62	20,2 „	4,66 „		5	5 „	
6 × 24,3 = 145,8 „	10,10	6,90	29,6 „	6,65 „			6 „	
7 × 24,3 = 170,1 „	11,60	7,18	35,1 „	8,92 „		zunehmend	7 ziemlich stark	
8 × 24,3 = 194,4 „	13,02	7,44	38,2 „	10,62 „			8 „	
9 × 24,3 = 218,7 „	14,30	7,69	41,3 „	11,85 „			9 schwach	
10 × 24,3 = 243,0 „	15,60	7,93	42,9 „	12,67 „		10	10	
11 × 24,3 = 267,3 „	16,87	8,16	43,8 „	12,81 „	sehr wenig löslich	11	11	
12 × 24,3 = 291,6 „	18,00	8,39	44,7 „	12,99 „				
13 × 24,3 = 315,9 „	19,2	8,60	44,5 „	13,00 „				
14 × 24,3 = 340,2 „	20,3	8,80	44,5 „	13,13 „				
15 × 24,3 = 364,5 „	21,3	9,00	44,5 „	13,33 „		klar	sehr schwach	
16 × 24,3 = 388,8 „	22,3	9,19	44,5 „	13,02 „		löslich		
17 × 24,3 = 413,1 „	23,3	9,38	44 „	13,29 „				
18 × 24,3 = 437,4 „	24,3	9,56	44 „	13,06 „				
19 × 24,3 = 461,7 „	25,2	9,73	44 „	13,06 „				
20 × 24,3 = 486,0 „	26,1	9,90	44 „	13,24 „				

Tabelle B II.

Versushsdauer: 4 Stunden (b. 25° C.)

25 g trockene Baumwolle
1000 g H_2SO_4 95%
HNO_3 80%

H_2SO_4 = 1,838 sp. Gew. (b. 22° C)
HNO_3 = 1,463 sp. Gew. (b. 20° C.)
HNO_3 enthält 0,94% N_2O_4

Menge 80% HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an H_2O	Trockenausbeute an Nitrozellulose	Stickstoffgehalt der Nitrozellulose	Löslichkeit in Aether-Alkohol (1 : 1)	Löslichkeit in Azeton	Reduktionskraft der ammoniak. Ag.-Lösung	Bemerkungen
1 × 24,3 = 24,3 g	1,89	5,35	—	—		—	1 sehr stark	Von 1—3 Bildung von Zelluloseschwefelsäure.
2 × 24,3 = 48,6 „	3,70	5,69	—	—		—	2	
3 × 24,3 = 72,9 „	5,40	6,02	—	—		—		
4 × 24,3 = 97,2 „	7,10	6,32	9,7 g	3,15 %		4	abnehmend	11—20 ist löslich in Amylazetat, Essigäther, unlöslich in Aethylalkohol, Methylalkohol, Chloroform.
5 × 24,3 = 121,5 „	8,66	6,62	21,9 „	5,40 „				
6 × 24,3 = 145,8 „	10,10	6,90	29,8 „	7,73 „			6	
7 × 24,3 = 170,1 „	11,60	7,18	36,4 „	9,20 „		zunehmend	7 schwach	
8 × 24,3 = 194,4 „	13,02	7,44	38,9 „	11,40 „			8	
9 × 24,3 = 218,7 „	14,30	7,69	42 „	12,15 „	Löslichkeit gering in den unvollständig nitrierten Partien (4—8) etwas stärkere Löslichkeit	9		
10 × 24,3 = 243,0 „	15,60	7,93	43,2 „	12,97 „		10 fast klar		
11 × 24,3 = 267,3 „	16,87	8,16	43,9 „ *)	13 „		11		
12 × 24,3 = 291,6 „	18,00	8,39	43,2 „	13 „				
13 × 24,3 = 315,9 „	19,20	8,60	43,5 „	12,93 „				
14 × 24,3 = 340,2 „	20,3	8,80	43,5 „	13,10 „			sehr schwach	
15 × 24,3 = 364,5 „	21,3	9,00	43,7 „	12,98 „				
16 × 24,3 = 388,8 „	22,3	9,19	42,5 „	12,90 „		klar löslich		
17 × 24,3 = 413,1 „	23,3	9,38	42,5 „	12,96 „				
18 × 24,3 = 437,4 „	24,3	9,56	43,8 „	13 „				
19 × 24,3 = 461,7 „	25,2	9,73	43,2 „	12,89 „				
20 × 24,3 = 486,0 „	26,1	9,90	42,4 „ **)	13 „				

*) 3 g Nitrozellulose verlieren beim Digerieren mit 200 ccm Aether-Alkohol (1 : 1) (**2 Stund.**) 0,1124 = **3,7%**. Der Stickstoffgehalt des Ungelösten betrug **12,1%**.
) Dieselbe Probe (24 Stunden**) Verlust 0,09 g = **1,3%**. Der Stickstoffgehalt des Ungelösten betrug **12,8%**.

Tabelle B III.

Versuchsdauer: 8 Stunden (bei 25° C.)

25 g Baumwolle
1000 g H_2SO_4 95%
HNO_3 80%

H_2SO_4 = 1,838 sp. Gew.
HNO_3 = 1,463 sp. Gew.
HNO_3 enthält 0,63% N_2O_4

Menge 80% HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an H_2O	Trockenausbeute an Nitrozellulose	Stickstoffgehalt der Nitrozellulose	Löslichkeit in Aether-Alkohol (1 : 1)	Löslichkeit in Azeton	Reduktionskraft der ammoniak. Ag.-Lösung	Bemerkungen
1 × 24,3 = 24,3 g	1,89	5,35	—	—	—	—	1 sehr stark	Bei 1—3 Bildung von Zelluloseschwefelsäure.
2 × 24,3 = 48,6 „	3,70	5,69	—	—	—	—	2 „	
3 × 24,3 = 72,9 „	5,40	6,02	—	—	—	—	3 „	
4 × 24,3 = 97,2 „	7,10	6,32	8,5 g	3,37 %		4	4 stark	11—20 löslich in Amylazetat, Essigäther unlöslich in Aethylalkohol, Chloroform, Methylalkohol.
5 × 24,3 = 121,5 „	8,66	6,62	25,5 „	6,57 „			5 „	
6 × 24,3 = 145,8 „	10,10	6,90	32,6 „	8,90 „			6 ziemlich schwach	
7 × 24,3 = 170,1 „	11,60	7,18	36,7 „	10,50 „		zunehmend	7	
8 × 24,3 = 194,4 „	13,02	7,44	39,8 „	12,08 „			8	
9 × 24,3 = 218,7 „	14,30	7,69	42,4 „	12,47 „		9	9 schwach	
10 × 24,3 = 243,0 „	15,60	7,93	43,6 „	12,96 „		10 Spur Baumw.	10	
11 × 24,3 = 267,3 „	16,87	8,16	42,6 „ **)	13,07 „	sehr wenig löslich bei 4—8 etwas mehr löslich	11	11	
12 × 24,3 = 291,6 „	18,00	8,39	41,8 „	13,07 „				
13 × 24,3 = 315,9 „	19,20	8,60	41,1 „	13,10 „				
14 × 24,3 = 340,2 „	20,30	8,80	40,6 „	13,10 „				
15 × 24,3 = 364,5 „	21,30	9,00	41,1 „	13,00 „				
16 × 24,3 = 388,8 „	22,30	9,19	41,6 „	13,09 „		klar löslich	sehr schwach	
17 × 24,3 = 413,1 „	23,30	9,38	41,3 „	13,10 „				
18 × 24,3 = 437,4 „	24,30	9,56	41,0 „	13,10 „				
19 × 24,3 = 461,7 „	25,20	9,73	40,6 „	13,04 „				
20 × 24,3 = 486,0 „	26,10	9,90	40,7 „ ***)	12,90 „				

) 3,01 g Substanz wird 24 Std. digeriert mit 200 ccm Aether-Alkohol (1 : 1) Verlust 0,058 g = **1,9%. ***) Dasselbe: Verlust 0,016 g = **0,5%**
) Stickstoffgehalt des Ungelösten **12,9%. ***) Stickstoffgehalt des Ungelösten **12,97%**.

(Forsetzung folgt.)

Die neuen patentierten Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen.

Zusammengestellt von Dr. S. Halen.

Die Herstellung plastischer Massen aus Leim oder anderen anologen Eiweißstoffen.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
Dr. Heinrich Linnekogel in Aschersleben.	D. R.-Patent Nr. 234 229 (7. XI. 1908), österr. Patent Nr. 50 659, schweiz. Patent Nr. 52 116 und amerik. Patent Nr. 980 807	Man durchtränkt Fasermaterial beliebiger Herkunft mit kochender Leimlösung und nach Zusatz von Glyzerin, Mineral- und vegetabilischen Oelen, Härtemitteln, wie Tonerdesalzen, Chromaten usw. und Harzseife, eventuell nach Zumischung von Kautschuk, Guttapercha und Balata = Plastische Masse.
Algemeene Uitvinding Exploitatie Maatschappy in Amsterdam.	D. R.-Patent Nr. 236 260 (30. I. 10) und 236 913 (13. VIII. 10) Zusatz zu Patent Nr. 236 260, brit. Patent Nr. 8523/1912, schweiz. Patent Nr. 52 280, amerik. Patent Nr. 993 626	Die durch Auskochen von Fischen oder anderen See- und Süßwassertieren erhaltene Brühe wird mit Säure bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt, die vom Niederschlag getrennte Lösung eingedampft, und der Rückstand mit antiseptischen Mitteln behandelt oder nach Vermischen mit Kautschuk vulkanisiert. Eventuell fällt man aus der Lösung die Eiweißstoffe mit Tannin = Elastische Masse.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
S. Diesser, Chem. Laboratorium in Zürich.	D. R.-Patent Nr. 236 302 (19. X. 09)	Lösungen von Fibroin, Albumin und eiweißähnlichen Stoffen in Ameisensäure werden mit einer Lösung von Pentamethylendiamindisulfin in Ameisensäure oder dgl. versetzt und die Lösung wird verdunstet = Elastische Masse.
S. Diesser, Chem. Laboratorium in Zürich.	D. R.-Patent Nr. 236 303 (2. II. 10) Zusatz zu Patent Nr. 236 302	Im vorhergehenden Verfahren wird das Pentamethylendiamindisulfin in der Masse aus seinen Komponenten erzeugt.
Rudolf Zimpel in Berlin-Groß Lichterfelde-Ost.	D. R.-Patent Nr. 236 728 (3. VI. 10)	Man mischt Leim, Leinöl, Härtemittel und Haifischtran = Füllmasse für Fahrzeugbereifung.
Max Küller in Groß-Lichterfelde-West.	D. R.-Patent Nr. 242 466 (30. VIII. 08)	Beliebigem gemahlenen oder körnerförmigen Füllstoff wird gemahlener Leim (oder Gelatine) innig beigemengt, wodurch dieser beim Anrühren mit Wasser oder dgl. ohne vorheriges Aufquellen in kaltem Wasser sofort gelöst wird = Leim für plastische Massen.
Leon Louis Theodore Labbé in Asnières (Seine).	D. R.-Patent Nr. 251 259 (28. V. 11) und 262 092 (22. IX. 12) Zusatz zu Patent Nr. 251 259, österr. Patent Nr. 57 706 und 63 180, franz. Patent Nr. 430 035 und Zusatzpatent Nr. 14 809, brit. Patent Nr. 12 746/1911 und 21 458/1912	Gelatine, Kasein oder ein Gemisch beider eventuell in Lösung, wird mit frisch bereiteter Kieselsäurelösung in solcher Menge vermischt, daß eine Silikatgallerte entsteht, der eventuell Glyzerin zugesetzt wird = plastische Masse (Zelluloidersatz).
Hans Stein in Düsseldorf.	D. R.-Patent Nr. 254 992 (30. XI. 11)	Mit Gallussäure versetzte Gelatinelösung und in Ammoniak gelöstes Kolophonium werden mit einem Teig vermischt, der durch Kochen von Kasein mit wässrigem Ammoniak unter Zusatz einer Lösung von Kautschuk in Schwefelkohlenstoff sowie von Glyzerin erhalten wird, worauf man die zu Platten gepreßte Masse mit Formaldehyd nachbehandelt und trocknet = Plastische (zelluloidähnliche) Masse.
Fedor Lehmann und Johannes Stocker in Berlin.	D. R.-Patent Nr. 255 953 (2. VI. 11)	Die aus Meeresalgen gewonnenen Kolloide z. B. Agar-Agar, allein oder in Mischung mit tierischen Kolloiden werden mit Chromsäure behandelt = Plastische (zelluloidähnliche) Masse.
Isidor Traube in Charlottenburg.	D R.-Patent Nr. 264 568 (25. II. 13)	Wasserfreier Leim, Glyzerin und pulverförmige Füllstoffe werden geformt und dann der Einwirkung wasserlöslicher und leimfällender Flüssigkeiten (Methylalkohol, Azeton oder dgl.) ausgesetzt = Plastische Masse.
Julius Stockhausen in Krefeld.	Oesterr. Patent Nr. 57 422 und 57 428, schweiz. Patent Nr. 56 153, franz. Patent Nr. 428 468, amerik. Patent Nr. 1 061 881, brit. Patent Nr. 9264/1911 und 23 630/1911	Gelatine ev. im Gemisch mit Glyzerin, Teer, Goudron, Holzteer, Holzpech, Oelen, Fetten, Harzen, Terpentin oder Kautschuk wird mit Kampher, Naphthalin oder anderen zyklischen Kohlenwasserstoffen od. als Kampherersatzmittel bekannten Estern, versetzt und vor, während oder nach dem Zusetzen gehärtet = Plastische Masse.
Manufacture de Presses et de Tissus in Saint-Quentin (Frankreich).	Oesterr. Patent Nr. 58 303	Strohähnliche Bänder oder Geflechte aus zusammengeklebten Gespinstfasern werden vor dem Färben mit Formaldehyd oder einem anderen Gelatine unlöslich machenden Stoff behandelt.
Kämmer & Reinhardt in Waltershausen (Thüringen).	Oesterr. Patent Nr. 62 370	Leim und Glyzerin, Wachs oder dgl. werden mit kristallisiertem pulverisierten Gips oder Doppelspat eventuell im Gemisch mit anderen Füllstoffen gemischt = plastische Masse.
Josephe Tièche in Delsberg (Schweiz).	Schweiz. Patent Nr. 56 367	Man erhitzt auf dem Wasserbad ein Gemisch von Wasser, Glyzerin, Farbstoff, Gelatine (mit Kautschuk) und Formaldehyd = Plastische Masse.
Gaston Chandon de Briailles.	Franz. Patent Nr. 421 423	Geschmolzene Gelatine wird mit Glyzerin, Zucker (oder Salzen) gemischt und unlöslich gemacht = Plastische Masse.
Wladimir Plinatus.	Franz. Patent Nr. 422 419	Gelatine oder dgl. wird mit Aldehyden, die mehr als 1 Atom Kohlenstoff enthalten, behandelt = Plastische Masse.
Wladimir Plinatus.	Franz. Patent Nr. 424 228, brit. Patent Nr. 9616/1910	Ganz oder teilweise zersetztes Glyzerin wird mit Gelatine gemischt = Plastische Masse.
Paul Claude Jacquemin und Robert Emile Eugène Héraud	Franz. Patent Nr. 424 820	Fischleim, Gelatine, Meeralge, Moos, Glyzerin, Alkalisilikat, Alkohol (90°) und Glukose werden zu Gegenständen geformt und in destilliertes Wasser und Eiweiß getaucht und mit Gemisch von Zapponlack, Terpentin, Nitrozellulose, Kolophonium, Zelluloid, Alkohol (90°) und Methyläther behandelt = Plastische Masse.
Urbain Chandeysson.	Franz. Patent Nr. 430 881	Stärke, Formaldehyd, Pottasche, vegetabilisches Oel, Harz, Magnesiumkarbonat und Salzsäure werden gemischt = Plastische Masse.
Paul Jacquemin, Robert Héraud und Cyprien Villedieu.	Franz. Patent Nr. 433 148	Ein Blatt aus Gelatine oder einer anderen durchscheinenden plastischen Masse bestehend, wird mit einem Zellulosederivat überzogen = Glasersatz.
Roger Desouches, Alexandre Riasse und Albert Duron.	Franz. Patent Nr. 434 523	Gemisch aus Gelatine, Glyzerin, Holzmehl, Farbstoff, Formaldehyd (Chromsäure oder Trioxymethylen), Kautschukpulver und Harzöl = plastische Masse.
Max Henry de la Ramée.	Französ. Pat. Nr. 437 751	Gelatine wird mit ammoniakalischem Wasser, Tannin, Kasein, Ammoniak, Kautschuk, Schwefelkohlenstoff, Glyzerin, Schwefel und Kolophoniumammoniaklösung gemischt und auf dem Wasserbade erwärmt = plastische Masse.
Société Française pour la Fabrikation de Bébés-Jouets.	Franz. Patent Nr. 440 520	Man mischt trockene Papierfasern mit Holzspänen und Leim = Plastische Masse für Spielzeuge.
Gottfried Diesser.	Franz. Patent Nr. 442 710	Man verleibt einer Lösung von Eiweiß in Ameisensäure Phenol-Aldehyd-Kondensationsprodukte ein = Plastische Masse.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
Michel Pierre Boyon.	Franz. Patent Nr. 443 279	Man mischt Knochenleim mit Kartoffelbrei, Kautschuk, Harz, Metall, Kokosfett, Natriumsulfit, Salzsäure Phosphorsäure = plastische Masse.
Wladimir Plinatus.	Franz. Patent Nr. 450 967, brit. Patent Nr. 25 449/1911 und 25 805/1911	Gelatinestoffe werden mit neutralen Estern oder sauren Alkoholen der Fettreihe unter Zusatz von Kautschuk, Zellulosederivaten, Harzen usw. behandelt = Plastische Massen.
Marsan, geb. Marie Louise Portesseau.	Franz. Patent Nr. 452 324	Gelatinöse Stoffe, Leim usw. werden mit härtenden und unlöslich machenden Stoffen behandelt = Plastische Massen.
Gummi (Foreign) Limited.	Franz. Patent Nr. 454 905	Man mischt gelatinöse Stoffe mit Mineralöl, einem Kohlehydrat (Dextrin, Zucker, Stärke) und Faserstoffen und läßt Bichromat darauf einwirken = Plastische Masse.
Adam Starza Szolayski.	Franz. Patent Nr. 463 906	Man mischt einer Leimlösung oder geschmolzener Gelatine Kasein und Alkalisilikat zu und härtet das Ganze mit Alaun oder dgl. = Plastische Masse.
Albert H. Henderson in Baltimore	Amerik. Patent Nr. 1 020 497	Rohhaut wird in eine schwammige Masse übergeführt und mit Kautschuk vermischt = Plastische Masse.
Edward Armstrong	Amerik. Patent Nr. 1 041 229	Gemisch von Leim, Wachs, Tannin, Leinöl, Wasser, Leinöl, Bananenöl und Melasse = Plastische Masse.
Henri Bisarri in Newyork	Amerik. Patent Nr. 1 057 921	Gemisch von Zinkweiß, Wachs, Harz und Gelatineleim = Plastische Masse.
Harry A. Clark und Edwin J. Larkin in New Orleans	Amerik. Patent Nr. 1 076 349	Ein Gemisch von Gelatine, Wasser und Glyzerin wird erhitzt mit Bleipflaster versetzt, erhitzt, mit sulfuriertem schwefelfreien Leinöl versetzt erhitzt, und dann ein Chromsalz zugesetzt = Plastische Masse.
Byron B. Goldsmith in Newyork	Amerik. Patent Nr. 1 076 417	Man unterwirft einen Eiweißstoff (Gelatine) der Einwirkung von β-Naphthol und Formaldehyd = Thermoplastische Masse.
John Turns in South Chingford (Essex)	Brit. Patent Nr. 26 093/1910	Gelatinöse Substanzen werden mit gleichen Molekularmengen Karbolsäure und Alkali in Gegenwart von Wasser erhitzt = Plastische Masse.
Société des Colles et Gélatines Françaises	Brit. Patent Nr. 29 509/1010	Gelatine wird erst mit Härtungs- und dann mit Erweichungsmitteln behandelt = Plastische Masse.
Robert John Caldwell und Peleumatik (1910) Limited	Brit. Patent Nr. 7735/1911	Man führt Gelatine in eine schwammige Masse über und läßt ein Härtungsmittel darauf einwirken = Plastische Masse.
Philip Fredrick Lehnhart in New York	Brit. Patent Nr. 16 500/1911	Gemisch von Kork, Gummiarabicum, Stärke, Gelatine, Zucker, Leim und Glyzerin = Plastische Masse.
Zacharias Olsson in Hampton Hill (Middlesex)	Brit. Patent Nr. 26 935/1911	Man verleibt der Gelatine, die mit Glyzerin vermischt ist, ein Bichromat und einem opaken Farbstoff ein = Plastische Masse.
Samuel Blok im Haag und Salomon Benima	Brit. Patent Nr. 12 233/1912	Das Unlösliche des Fischfleisches wird gepulvert und mit einem Konservierungsmittel versetzt = Füllmittel für Fahrzeugreifen.
Ludwig Grote und Avands Warren Hussey Vivian in London	Brit. Patent Nr. 18 503/1911	Mit Alkali behandelte Stärke wird mit Leim oder vegetabilischem wasserlöslichen Gummi gemischt und dann mit Formaldehyd behandelt = Plastische Masse.
Alfred Plisson in Paris	Brit. Patent Nr. 23 589/1911	Man mischt Zellulose (Viskose, Nitrozellulose, Azetatzellulose) oder Gelatine mit Glyzerin, Oel, Firnis oder dgl. =
Jonas Walter Aylsworth	Brit. Patent Nr. 24 124/1911	Man mischt ein hartes unschmelzbares Phenolkondensationsprodukt mit einem elastischen Gummi und erhitzt das Ganze = Plastische Masse.

Der Einfluß des Zusatzes von Zinkoxyd auf die Qualität des Zelluloids.

Von Dr. H. Nishida in Aboshi (Japan).[1]

Zinkoxyd, das bei der Herstellung von opakem Zelluloid allgemein gebraucht wird, setzt bisweilen, in zu großen Mengen verwendet, die Qualität des fertigen Produktes herab. Der Verfasser machte es sich zur Aufgabe, den Einfluß des Zusatzes von Zinkoxyd auf die physikalischen Eigenschaften des Zelluloids zu bestimmen.

1. Verringerung des Volumens nach dem Trocknen.

Die Zelluloidpaste wurde durch Kneten von Nitrozellulose mit 30% Kampher „A" (nach der amtlichen japanischen Klassifikation) erhalten. Die Nitrozellulose stammte aus Papier, das man von gebleichten Lumpen hergestellt hatte. Dann wurde Zinkoxyd in verschiedenen Mengen zugesetzt, entsprechend untenstehender Tabelle, für alle Proben aber das Walzen und Pressen in derselben Weise für die gleiche Zeitdauer und bei der gleichen Temperatur durchgeführt. Die Proben wurden so lange getrocknet, daß im Zelluloid der gleiche Betrag an flüchtigen Bestandteilen zurückblieb, und daraufhin ihre volumetrische Kontraktion festgestellt.

ZnO in %	volumetrische Kontraktion in %
0	27,6
0,5	27,0
1,0	26,25
5,0	24,00
10,0	22,25
15,0	19,20

Die Kurve in Figur 1 zeigt, daß die Kontraktion umgekehrt proportional zu dem Zusatz von Zinkoxyd, aber in langsamem Tempo, abnimmt.

(Abbildung siehe nächste Seite.)

2. Zunahme der Dichte.

Das käufliche Zinkoxyd stammte aus den Farbenfabriken „Nippon" und hatte die Dichte 5,8134. Die Herstellung und das Eintrocknen bis zu dem gleichen Grad von Trockenheit geschah wie in der vorigen Versuchsreihe, und die Dichte des Zelluloids wurde dann mit dem Pyknometer bestimmt, bei 15° C.

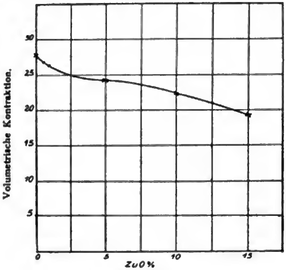
[1]) Uebersetzt von Hans Boerner.

Zn O in %	Dichte bei 15° C.
0	1,3510
0,5	1,3657
1,0	1,3830
5,0	1,4231
10,0	1,5033
15,0	1,5512

Diese Resultate stimmen mit der theoretischen Gleichung überein:

$$1{,}35\,x + 5{,}8134\,y = S \text{ mal Volumen},$$

worin 1,35 das spez. Gewicht der Zelluloidpaste ohne Zinkoxyd, x ihr Volumen, y das Volumen vom Zink-



Zusatz von Zinkoxyd.

Fig. 1

oxyd und S das spez. Gewicht des fertigen Zelluloids bezeichnet.

3. Einfluß auf die Stärke und den Elastizitätsmodul.

Von den wie oben hergestellten Mustern wurden Probestücke, wie sie Figur 2 zeigt, abgeschnitten; die

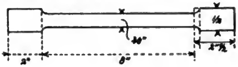


Fig. 2

Zugfestigkeit und der Elastizitätsmodul wurden mit einem, vom Verfasser und seinem Assistenten Sakai entworfenen hydraulischen Apparat, siehe Figur 3, bestimmt.

Zn O in %	Festigkeitsgrenze in kg/qcm	Elastizitätsmodul in kg/qcm
0	0,534	4,732
0,5	0,496	0,694
1,0	0,374	0,061
5,0	0,265	0
10,0	0,150	0
15,0	0,128	0

Bei Zusatz von mehr als 1% Zinkoxyd zeigt sich keine Verlängerung durch Zug mehr, das Produkt ist wenig elastisch und brüchig, für Kämme also kaum geeignet. Dies ist namentlich für die Herstellung von gestreiften Sachen zu beachten, für die oft zur Vermehrung des Gewichtes ein großer Zinkzusatz genommen wird. Da die Verlängerung durch Strecken bei Zusatz von Zinkoxyd sehr plötzlich abnimmt, so kann die Kurve der Streckung nicht genau gezeichnet werden, während sie in Figur 4 für Zelluloid ohne Zinkoxyd dargestellt ist. Die Messungen sollen nächstens mit Cillards „Elasto-Durometer" wiederholt und mit diesen Resultaten verglichen werden. (Siehe auch Clément et Rivière: „La dynamomètrie des matières plastiques".)

4. Einfluß auf die Härte.

Es hielt schwer, eine geeignete Vorrichtung für die Bestimmung der Härte zu finden. Der Verfasser konstruierte für eine „Zähnungsprobe" mit seinem Assistenten Sakai einen Apparat, dargestellt in Figur 5. Die Maschine wurde hydraulisch betätigt und preßte eine Stahlkugel von bestimmtem Durchmesser und unter bestimmtem Druck auf eine Zelluloidscheibe, worauf man die Vertiefung maß. Der Durchmesser der Kugel war 28,6 mm, der Druck 35,6 kg/qcm, die Dauer der Pressung 30 Sekunden. Die Ablesungen wurden in 1/16 Zoll (= 1,6 mm) angegeben, um auf die Härteskala der Mineralien bezogen werden zu können. Verfasser fand dieses Verfahren einfacher als den Gebrauch der Formeln von Brinell. Das Zelluloid für die Messungen war soweit eingetrocknet, daß es noch 0,2% der flüchtigen Substanzen enthielt.

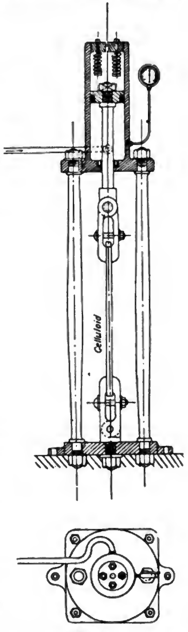


Fig. 3.
Apparat zur Bestimmung von Zugfestigkeit und Elastizität von Zelluloid nach Nishida und Sakai.

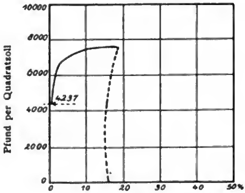
Zn O in %	Härte des Zelluloids in Vielfachen von 1,6 mm
0	2,0
0,5	1,8
1	1,7
5	1,5
10	1,35
15	1,00

Während also bei Fehlen von Zinkoxyd sich eine kompakte harte Masse ergibt, werden die Platten um so weicher, je mehr Zinkoxyd sie enthalten. Von seiten der Chemie der Kolloide verdient dies näher untersucht zu werden. In der Tat sind die gestreiften, die braunen und die weißen Zelluloidplatten fast immer weicher als die durchsichtigen, die bernstein- und die schildpattfarbenen, die weniger Zinkoxyd enthalten, und man schrieb die Weichheit oft irrtümlicherweise einer unzureichenden Trocknung zu.

5. Einfluß auf die Stabilität.

Für diese Untersuchung verwendete der Verfasser eine Modifikation der Will'schen und Abel'schen Methoden. a) Wärmeprobe. 1,3 Gramm fein geschabten Zelluloidpulvers werden in die Proberöhre verbracht und durch den Pfropfen hindurch Jodstärkepapier

gehängt, wie bei der Wärmeprobe für Nitrozellulose. Das Papier wird zur Hälfte mit Glyzerin befeuchtet, und dann die ganze Vorrichtung über dem Wasserbad auf



Verlängerung in %

Fig. 4

80° C. erwärmt, bis die braune Färbung entlang der Glyzerinlinie auftritt. Das Jodstärkepapier wird hergestellt aus gereinigter Stärke, von der man 3 Gramm 10 Minuten lang in 250 ccm destillierten Wassers sieden läßt, und aus umkrystallisiertem Jodkalium, von dem man 1 g in 250 ccm destilliertem Wasser löst. In eine gutdurchgerührte und abgekühlte Mischung der beiden Lösungen hängt man Streifen des besten Filtrierpapieres, trocknet sie im dunkeln und bewahrt sie 6 Wochen lang in einer wohl verschlossenen Flasche auf. b) Entzündungsprobe. 0,3 Gramm fein geschabten Zelluloidpulvers werden in eine Proberöhre verbracht und auf einem Oelbade, dessen Temperatur man jede Minute um 3 Grad erhöht, so lange erhitzt, bis die Entzündung eintritt. Beide Proben werden von dem Grad der Trockenheit stark beeinflußt, und es ist daher am meisten darauf

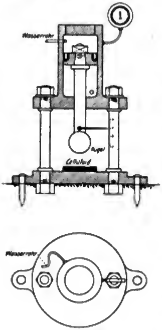


Fig. 5

zu achten, daß alle Muster bis zu dem gleichen Grad getrocknet werden. Man sieht aus der Tabelle, daß der Entzündungspunkt durch die Anwesenheit des Zinkoxyds wenig beeinflußt wird, umsomehr aber die Wärmeprobe. Je mehr Zinkoxyd, desto geringer die Stabilität. Auch dies ist interessant und verdient, vom Standpunkt der Kolloid-Chemie weiter untersucht zu werden.

ZnO in %	Wärmeprobe	Entzündungsprobe
0	9m 13s	178° C
0,5	8 42	177
1	8 9	177
5	7 45	177
10	7 37	176
15	7 5	172

6. Einfluß auf den elektrischen Widerstand.

Von dem Muster wurden rechteckige Stückchen von 1 mm × 5 mm × 25 mm abgeschnitten, und die Zeit der Entladung eines Elektrometers, verbunden mit einem Kondensator von bestimmtem Potential, mit einer Stoppuhr in Sekunden gemessen. Der Wert wurde dann auf 1 qmm Querschnitt umgerechnet, so daß man Zahlen erhielt, die dem entsprechenden spezifischen Widerstand proportional sind.

ZnO in %	Elektrischer Widerstand
0	122,5
0,5	93,6
1	73,5
5	47,6
10	34,2
15	28,3

Je mehr Zinkoxyd, desto weniger Widerstand, und die transparenten Zelluloidsorten zeigen höheren Widerstand. Im allgemeinen zeigt Zelluloid ziemlich guten Widerstand bei weniger als 200 bis 300 Volt, immerhin isoliert es weniger als Glas und Ebonit. Nur das Zelluloid ohne jeden Zusatz isoliert oft besser als Glas und porzellangestreiftes Zelluloid, das eine Schicht von Farblosem enthält, isoliert daher bedeutend besser als gleichmäßig durchgefärbtes. Solche Sorten natürlich, die Metallpulver enthalten, wie die Perlmutterimitation, isolieren ganz wenig; der Zusatz von nur 0,1% Aluminiumpulver setzt die obige höchste Widerstandszahl sofort auf 63 herab.

Die Herstellung künstlicher Pelze.

Zusammengestellt auf Grund der Patentliteratur von Dr. M. Schall in Berlin-Grunewald. (Schluß.)

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent	Verfahren bezw. Vorrichtung
A. u. A. Lehmann, A. G. u. S. Lewin in Berlin.	D. R.-Patent Nr. 124 854	Das Verfahren nach D. R.-P. 124 853 ist dahin abgeändert, daß die Haare des Fellstreifens büschelweise von der ganzen Breite des Streifens abwechselnd nach links und rechts seitwärts gebürstet und in dieser Lage aufgewickelt werden, um einzelne voneinander getrennte Haarlocken herzustellen, die sich im Pelz mit den benachbarten nicht mischen.
A. u. A. Lehmann, A. G. u. S. Lewin in Berlin.	D. R.-Patent Nr. 126 398	Das Verfahren zur Herstellung einer krimmer- und persianerartigen Kräuselung von Pelzwerk gemäß D. R.-P. 123 327 (s. oben) ist dahin abgeändert, daß das Durchnähen und Zusammenziehen des zu verarbeitenden Felles mit oder ohne Stoffauflage in geeignet gewundenen Falten bei trockenem Zustande des Felles ausgeführt, hiernach das Fell durchfeuchtet und sodann in der gekrausten Lage getrocknet wird.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent	Verfahren bezw. Vorrichtung
Lafrique, Pinton & Co. in Paris.	D. R.-Patent Nr. 128 538	Zum Entfernen der Wasserhaare aus Pelzwerk wird ein beständiger Luftstrom benutzt, der in das hohle Maschinengestell durch zwei zu beiden Seiten der den Pelz tragenden Streckleiste befindliche Oeffnungen von einem Kanal aus mittels eines Ventilators o. dgl. gesaugt wird.
Max Stern in Berlin.	D. R.-Patent Nr. 136 405	Um glatten oder welligen Tierfellen ein persianerartiges Aussehen zu geben, ordnet man die Haare zu Büscheln, versieht ihre Enden mit Klebstoff, zieht sie durch die Haut hindurch und befestigt sie an der Rückseite des Felles.
S. Lewin in Berlin-Schöneberg.	D. R.-Patent Nr. 166 676 und amerik. Patent Nr. 810 159	Zur Herstellung von künstlichen, geschmeidigen und dichtbehaarten Schweifen aus Fellstreifen durch Ablösen der Haare von ihrer natürlichen und Wiederbefestigung auf einer künstlichen Unterlage, werden die Haare eines oder mehrerer Fellstreifen vor ihrer Ablösung von der Unterlage zwischen Klemmbacken zusammengedrängt, so daß nach erfolgter Wiederverbindung auf einer neuen und schmiegsamen Unterlage eine geschmeidige und in der Dichtigkeit der Haare von dem verwendeten Fellstreifen unabhängige Fahne entsteht, die dann zur Herstellung eines Schweifes um eine Schnur gewickelt oder auf ihr befestigt wird.
Richard Weisel in Breslau.	D. R.-Patent Nr. 176 077	Zur Herstellung von Pelzkragen werden strahlenförmig verlaufende Roststäbe benutzt, die an ihrem inneren Ende der Arbeitsseite mit nasenartigen Erhöhungen solcher Gestalt versehen sind, daß der darüber gespannte Pelzkragen solche Form erhält, daß er sich nach dem Dehnen dem Halse in Form einer Hohlkehle anpaßt.
The Fur-Wool Company Limited in London.	D. R.-Patent Nr. 184 645 und franz. Patent S. Nr. 367 718	Um aus Lammhäuten Pelzwerk herzustellen, werden die rohen Häute nach genügender Wässerung und Spülung 2–3 Stunden lang in einer verdünnten Lösung von Salzsäure bewegt und nach dem Trocknen in kaltem, leicht alkalischen Wasser gespült, worauf nach Trocknung, Waschung, Gerbung, Färbung und nochmaligem Trocknen den Fellen die obere Wollschicht sorgfältig abgeschoren wird zur Erhaltung der vollständigen unteren Wollage in völliger Naturkräuselung.
Paul Bertin in Paris.	D. R.-Patent Nr. 198 397	Zur Herstellung von Federboas steckt man die Federn einzeln zwischen zwei voneinander unabhängige und eine biegsame Seele bildende Bänder und verknotet sie mit diesen durch einen Faden.
Wilh. Dobritz in Gommern bei Magdeburg.	D. R.-Patent Nr. 199 400	Bei dieser Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Schweife besteht das Neue einerseits in der besonderen Ausbildung des Antriebes der beiden Fadenenden und andererseits darin, daß die Vorrichtung derart durchgebildet ist, daß man sie auf jedem gewöhnlichen Nähmaschinengestell anbringen kann. Der neue Antrieb zeichnet sich dadurch aus, daß die Antriebsrollen an den beiden Enden des Fadens mit Hilfsrollen verbunden sind, die wiederum in starrer Verbindung miteinander stehen und unmittelbar angetrieben werden.
Ernst P. Wieseler in Leipzig.	D. R.-Patent Nr. 205 381	Die künstliche Tierkopfform soll aus Leder geprägt werden.
Henri Marche in Fourmies, Frankr.	D. R.-Patent Nr. 237 274 u. schweiz. P. S. Nr. 55 020 und österr. P. S. Nr. 52 823 und amerik. P. S. Nr. 1 012 389 und brit. P. S. Nr. 6186 und 18 237 v. J. 1911	Zur Uebertragung der Haardecke von Tierhäuten auf andere Unterlagen, Gewebe o. dgl. werden die Felle in gespanntem Zustande in eine gefrierende Flüssigkeit getaucht und nach dem Gefrieren von der Haut befreit, worauf die freigelegten Haarwurzeln durch Aufkleben der neuen Unterlage miteinander verbunden werden und schließlich das den Rest der Haare umschließende Eis abgeschmolzen wird.
H. Marche in Fourmies, Frankr.	D. R.-Patent Nr. 237 275 u. schweiz. P. S. Nr. 55 020 u. österr. P. S. Nr. 52 824 u. 54 805 und amerik. P. S. Nr. 1 012 389 u. brit. P. S. Nr. 6186 und 18 237 v. J. 1911	Zur Herstellung von künstlichen Pelzen werden Schichten von gleichgerichteten Fasern oder Fäden dicht aufeinander gestapelt und in einer Flüssigkeit zum Gefrieren gebracht, worauf der so entstandene Block quer zur Faserrichtung in Platten zerlegt wird und die Fasern auf der einen Plattenseite durch Abschmelzen freigelegt werden, die alsdann durch Aufkleben einer beliebigen Unterlage miteinander vereinigt und schließlich durch Abschmelzen von dem übrigen Eis befreit werden.
Ferd. Jacob in Köln.	D. R.-Patent Nr. 244 213 u. schweiz. P. S. Nr. 55 914	Es handelt sich um die Herstellung eines Federpelzes; das Neue der Erfindung besteht darin, daß die Federn mit ihren unteren, an den Federhalmen vorstehenden Kielenden zwischen faltenartig zusammengelegten Stoffstreifen befestigt und die Streifen reihenweise so auf der Unterlage befestigt sind, daß die freien Federenden des einen Streifens sich lose über den Stoff des folgenden Streifens legen, wodurch die Unterlage ihre Porosität behält.
H. Marche in Fourmies, Frankr.	D. R.-Patent Nr. 246 707	Das Verfahren nach D. R.-P. 237 275 ist dahin abgeändert, daß als Bindemittel Massen verwendet werden, die beim Einbetten der Fasern oder Fäden flüssig sind und später erstarren.
Société anonyme Manufacture de Fourrures et Tapis in Fourmies, Frankr.	D. R.-Patent Nr. 258 338 u. franz. Patent Nr. 441 639	Das Verfahren zur Herstellung von Pelznachahmungen besteht darin, daß watte- oder bandartig zusammengefügte, unter sich genau parallele Fasern in einzelne Büschel unterteilt und diese einzeln auf einem mit einem Bindemittel bestrichenen Grundgewebe befestigt werden.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent	Verfahren bezw. Vorrichtung
John Aug. Coley in Somerville, New-Jersey, V. St. A.	D. R.-Patent Nr. 266 739 u. franz. P. S. Nr. 453 660 u. brit. P. S. Nr. 2177 v. J. 1913	Das Neue an der Vorrichtung zur Herstellung von Federwaren, Boas etc. besteht darin, daß über einem Hauptriemenpaar ein oder mehrere Nebenriemenpaare angeordnet sind, zwischen denen die von Hand in der Längsrichtung eingelegten Federn mit ihren Fahnen festgehalten und einer Nähstelle zugeführt werden, wo sie mit einem die Seele bildenden Fadenstrang vernäht werden. Vor der Nähmaschine ist eine Führungsvorrichtung vorgesehen für die Riemen, durch welche der seitliche Abstand der Riemen geregelt oder gesichert wird.
Andreas Brunstein in Moskau.	Oesterr. Patent Nr. 21 060	Künstliches Korakul (Lammfließ von Bucharien) wird in der Weise hergestellt, daß ein Fell von Schafen, Kälbern, Füllen, Murmeltieren, Seehunden usw. mit einer heißen Platte in Berührung gebracht wird, die mit einem die ganze Platte gitterartig durchsetzenden Muster versehen ist und in das Fell das entsprechende Muster einbrennt.
Helene Kiefekler in Oschatz in Böhmen.	Oesterr. Patent Nr. 31 447	Um natürlich wirkende Tiermotivauflagen auf Decken-, Wand- und Möbelbekleidungen etc. herzustellen, werden die Figuren aus einem Fell (Leder mit Haaren) des darzustellenden Tieres oder einem ähnlichen Fell in den Umrissen ausgestanzt und durch Abscheren, Glätten usw. der Fellbekleidung die natürlichen Reliefformen erhalten.
A. Wurzburger in New-York.	Amerik. Patent Nr. 688 455	Die künstliche Federboa besteht aus aneinanderstoßenden Abschnitten von Federn, die längsseitig aneinanderliegende Rippen haben, einem schmalen, längsseitig auf den Rippen liegenden Band, das daran festgenäht ist und dessen Enden von dem Faden umschnürt oder umgefaltet sind.
Martin Lewin in Berlin.	Amerik. Patent Nr. 736 412	Zur Herstellung eines künstlichen Persianerpelzes werden die Haare eines Felles zu Bündeln vereinigt und die ursprünglichen freien Enden der Bündel werden am Fell befestigt.
Theophil Barmus in New-York.	Amerik. Patent Nr. 893 372	Um Pelze zu verschönern, werden Haare mit weißen Spitzen eingesetzt, deren übriger Teil entsprechend der Farbe der Haare des betreffenden Pelzes künstlich gefärbt ist.
Augustin Hentschel in Berlin.	Amerik. Patent Nr. 979 298 u. brit. Patent Nr. 23 306 v. J. 1906	Zur Herstellung künstlichen Pelzwerkes werden die Felle naß gemacht, die Haare mit einer feinen Schicht umkleidet, glatt gestrichen und dann gekräuselt.
Charles R. Protze in Brookville in New-York.	Amerik. Patent Nr. 1 059 760	Zur Herstellung künstlicher Zobelpelze werden amerikanische Opossumfelle, die einen dunklen Mittelstreifen und dunkle Schattierung des Felles haben, wobei zwischen der dunklen Schattierung weiße Haare eingestreut sind, mit der Lösung eines Pflanzenfarbstoffes gefärbt, um eine blaugraue Färbung zu erzeugen; danach wird ein Teil der langen weißen Haare entfernt.
George H. Nussey Leeds, Engl.	Brit. Patent Nr. 18 344 v. J. 1891	Bei der Herstellung gefärbter künstlicher Seehundsfelle wird Wolle, Baumwolle oder sonst ein Garn als Grundlage benutzt; als Haar dient Seide, Angoragarn oder ein anderes Garn von feinem Fasernmaterial. Nach dem Schneiden und Scheren der Haare wird das künstliche Fell gefärbt und lackiert, um die Farbe und den gewünschten Glanz zu geben.
W. L. Williams und W. W. Williams und Alfr. Farly in London.	Brit. Patent Nr. 1174 v. J. 1892	Um Pelzbesatz herzustellen, wird ein Futterstück auf den Pelz aufgebracht und an den Enden des Leders festgenäht, darauf wird das Innere des Schlauches nach außen gewendet, wobei sich der Besatz in gebogener oder ovaler Form zeigt.
B Tausk in Berlin.	Brit. Patent Nr. 12 815 v. J. 1892	Um Federpelzen ein den gewöhnlichen Pelzen ähnliches Aussehen zu geben, werden sie in eine schwache Säurelösung getaucht, dann in eine Mischung von Wasser, Seife, Oel, Harz, Walrat oder einer anderen Fettsubstanz gebracht und darauf getrocknet, gebürstet, in Spiritus oder Naphtha gewaschen und mit Alaun befeuchtet.
L. Wertheim in Kassel.	Brit. Patent Nr. 17 136 v. J. 1909	Zur Herstellung eines künstlichen Felles wird ein Fließ parallel liegender Woll- oder ähnlicher Fäden in zweckentsprechende Längen zerschnitten, diese Stücke geknotet und so verbunden, daß ihre Enden aufrecht auf einer geeigneten Rückenfläche stehen.

Referate.

F. Fritz, Linkrustafabrikation. (Chemische Revue 1914, Heft 7).

Um dem Linoleum einen größeren Verbreitungskreis zu verschaffen, faßte Walton im Jahr 1875 die Idee, das Material mit Prägungen zu versehen, um es dann als Wandschmuck auf den Markt zu bringen; der Erfinder nahm die brit. Pat. 958/1877, 1151/1879 und 5118/1879. Es entstanden in verschiedenen Ländern Linkrustafabriken, die aber wegen des hohen Gestehungspreises des Artikels mit Schwierigkeiten zu kämpfen haben. Die Rohmaterialien sind Linoxyn, Harze, Füllmittel (wie Kreide), Farben und Holzmehl, also analog wie bei Linoleum, jedoch wird die plastische Masse nicht auf Jute, sondern auf eine starke Papierunterlage aufgepreßt. — Zur Bereitung des Linoxyns kann man keine kostspielige Anlage von Oxydationshäusern errichten, man wendet ein billigeres Schnelloxydationsverfahren an; gewöhnlich erbaut man sich eine turmartige Kammer, deren Boden aus einem durch Dampf heizbaren Kessel besteht, während sich darüber ein Behälter, dessen untere Fläche siebartig durchlöchert ist, in etwa 6 m Höhe befindet. Aus dem untern Gefäß wird das warme Leinöl mittels einer seitwärts angeordneten Pumpe nach oben geschafft und fließt von dort aus regenartig nach seinem Ausgangspunkt zurück, um bei dieser Behandlung sich mit Sauerstoff zu beladen, ein Vorgang, der noch dadurch unterstützt wird, daß man dem Oele einige Prozente harzsaures Mangan beimischt und außerdem für intensive Belichtung der Oxydationskammer durch Sonnenlicht Sorge

trägt; man hält hiebei die Temperatur auf 90—100° C. Den Verdickungsprozeß unterbricht man nach etwa 9 Tagen, da sonst von seiten der Pumpe Hindernisse eintreten und das obere Sieb sich verstopft. Das oxydierte Leinöl ist aber dann immerhin noch flüssig; man bringt es daher mit einem Zusatz von 5—10 pCt. Kreide in eine heizbare Trommel und rührt unter Einblasen von Luft bei etwa 60° das Gemisch intensiv anderthalb Tage durch; die erhaltene zähflüssige gelbe Masse bringt man dann in Blechkästen, welche auf einige Tage in einen auf 40° C. erwärmten Ofen zur Nachreifung geschoben werden. — Die Herstellung des sog. Zementes erfolgt durch Kochen in einer kesselähnlichen, mit Rührwerk ausgestatteten und heizbaren Pfanne; man verwendet ein Gemisch von etwa 1000 kg Linoxyn und 220 kg Kolophonium (besser 160 kg Kolophonium und 60 g Kaurikopal, doch verteuert letzteres), eventuell noch 6 kg Marmorkalkhydratstaub. In die Pfanne bringt man zuerst das geschmolzene Kolophonium oder man läßt das Harz darin schmelzen, schüttet den gepulverten Kaurikopal hinzu oder, wenn von dessen Verwendung Abstand genommen wird, fügt man den Kalkhydratstaub bei und wirft zuletzt das in kleine Stücke geschnittene Linoxyn hinein. Bei einer äußeren Heiztemperatur von etwa 170° C. wird das Gemisch dünnflüssig und gelangt erst im Laufe von einigen Stunden zu einem zähflüssigen Zustande, bei dessen Erweichen die Pfanne sofort durch Neigen mit der Oeffnung nach unten entleert wird. Der Zement wird in mit Kreide ausgestrichenen Kästen aufgefangen und daraus nach dem Erkalten entfernt; ein 4 bis 6wöchentliches Ablagern, wobei er seinen Reifungsprozeß durchmacht, d. h. nerviger wird, läßt ihn erst verwendungsbereit machen. — Die Verarbeitung des Zements mit den trockenen Materialien zu einer auswalzbaren, plastischen Masse geschieht auf sog. „Wurstmachern"; die Linkrustamasse wird zunächst wie folgt zusammengesetzt: 45 kg Holzmehl, 50 kg Zement, 20 bis 25 kg Kreide, 5—20 kg Lithopone, 3 kg Bleiweiß, 1—15 kg Farbe, 3 kg Paraffin, 3 kg Firnis. Man wiegt die Materialien (außer Zement) in einen hinreichend großen Kasten, zuletzt übergießt man mit dem Firnis, der zum Geschmeidigmachen dient und mischt mit Hilfe eines Spatens alles gründlichst durch. Nun bringt man abwechselnd Zement und Farbgemisch in den Wurstmacher (je 1—2 kg zerschnittenen Zement, dann äquivalente Menge Farbgemisch), bis alles die Maschine passiert hat. Der Wurstmacher besteht aus einem doppelwandigen, zum Heizen eingerichteten und mit Einwurfsöffnung versehenen Zylinder von 210 mm lichtem Durchmesser und 780 mm Länge, in dem sich eine aus 24 Messerscheiben gebildete Mischschnecke befindet, an deren Ende eine Auswurfsvorrichtung befestigt ist, welche die Linkrusta-Masse durch eine durchlochte Scheibe drückt, vor welcher ein Messerpaar zum Abschneiden der durchtretenden Würste kreist.

Zur Erzielung eines homogenen Produktes gibt man die Linkrusta-Masse im ganzen 4 bis 5mal durch den Wurstmacher; dann werden die heißen Würste aus Linkrustamasse sofort mit Schaufeln zu dem in der Nähe befindlichen Linkrustakalander getragen, da ein Kaltwerden der Masse ein Reißen des als Grundlage dienenden Papieres nach sich ziehen würde. — In der Linkrusta-Walzmaschine läuft das gespannte starke Papier von einem Ballen aus über einen kleinen Tisch und nimmt von dort die darüber aufgeschütteten heißen Würste aus Linkrustamasse mit zwischen ein Walzenpaar, dessen obere Walze heiß, dessen untere kalt gehalten wird, was zur Folge hat, daß auf das Papier eine entsprechend starke Schicht von Linkrustamasse aufgetragen wird. Das Papier mit seinem Ueberzug gelangt jetzt zwischen eine mit dem eingravierten Muster versehene Messingwalze, die mit Wasser gekühlt wird, und erhält dabei eine mustergemäße Prägung. Der Ueberschuß an Linkrustastoff entweicht nach oben hin, während die unten heraustretende Linkrustabahn von einer folgenden, mit Kratzenband überzogenen Walze weitergeleitet wird und behufs Abkühlung über einen langen Tisch wandert, um an seinem Ende in Rollen von gewünschter Länge von Hand aufgewickelt zu werden. —s.

Pyhälä, Ueber die Naphthensäuren der verschiedenen Erdöldestillate. (Chemische Revue.)

Autor gibt eine Tabelle der von den verschiedenen Forschern isolierten reinen Naphthensäuren; in der homologen Naphthensäurereihe sinkt das spezifische Gewicht mit dem steigenden Molekulargewicht und dem steigenden Siedepunkt, während die Azidität abnimmt. Weiterhin hat Autor — auf Grund experimenteller Untersuchungen in dem Laboratorium der Naphtha-Produktionsgesellschaft Gebr. Nobel in Baku — die Eigenschaften verschiedener technischer Naphthensäuren des Bakuer Erdöls tabellarisch zusammengestellt. Das spezifische Gewicht der technischen Naphthensäuren sinkt mit steigendem Siedepunkt, d. h. mit der Molekulargröße. — Ueber Isolierung hochmolekularer Naphthensäuren teilt Autor folgendes mit: Aus gewöhnlichen Maschinenöl-Laugenabfällen gelang es, eine ziemlich reine Naphthensäure mit spezifischem Gewicht 0,9470 bei 19,8°/15°, Säurezahl 169,7, Jodzahl 2,54 (Hübl-Waller) zu isolieren; diese Naphthensäure gab bei der fraktionierten Destillation ca. 13pCt. Eikosinaphthensäure ($C_{20}H_{38}O_2$) und 63pCt. Eikosipentanaphthensäure ($C_{25}H_{48}O_2$). —s.

Ditmar, Schwefelchlorürte und geschwefelte Oele (Faktise) („Der Seifenfabrikant".)

Die Bezeichnung „Faktis" kommt aus dem Französischen „caoutchoucs facticea" (künstlicher Kautschuk); auch die Bezeichnung „Oelkautschuk" wird gebraucht. — Alexander Parkes erhielt den ersten Oelkautschuk durch Behandeln von Leinöl mit Schwefelchlorür. Eine eigentliche Faktis-Industrie entwickelte sich erst anfangs der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts. Man stellt weißen Faktis her (mit Schwefelchlorür S_2Cl_2) und braunen Faktis (mit Schwefel). — Weißer Faktis. Dieser wird hauptsächlich aus Rüböl gewonnen, während Leinöl, Rizinusöl oder Kokonöl weniger häufig benutzt werden. Beim Zusammenbringen von Rüböl mit Schwefelchlorür tritt allmählich Verdickung des Oeles ein. Die Reaktion dabei scheint recht komplizierter Natur zu sein und sich durchaus nicht allein auf die in den Oelen vorhandenen Fettsäuregruppen zu erstrecken. Bei niedriger Temperatur besteht anscheinend zuerst Additionreaktion, bei gewöhnlicher Temperatur tritt dann auch Substitution ein. Die geblasenen Oele brauchen viel weniger Schwefelchlorür zur Bildung von weißem Faktis als die gleichen ungeblasenen. Leinöl erfordert 30—35% S_2Cl_2 und gibt nun einen sehr weichen, weißen Faktis; Rizinusöl braucht bloß 20%, Baumwollsamenöl 45%. — Schwefelchlorürfaktis findet zunächst in Mischungen für echte und imitierte Patentgummiwaren Verwendung, weil Schwefelfaktis den Block zu sehr erweicht und ihn beim Einfrieren nicht die für die Schneidemaschine nötige Härte erteilt; der Gehalt an Faktis für solche Waren überschreitet manchmal sogar 50%. Faktis kann aber auch selbständig angewandt werden und zwar dient er da als Druckkissen für Bruchbandpelotten, Faktisradiergummi, zum Füllen von Radreifen und als Kern von Golfbällen. — Von einschlägigen Patenten seien hervorgehoben: D. R. P. 50282 und 50543 (A. Sommer), 73045 (Dr. R. Henriques), 84397 (Dr. J. Altschul), 119635 und 119637 (Dr. Zühl und Eisemann), 255703 (Rubber substitute ltd.), 290916 (Dr. H. Klopstock), 140611 (H. Loewy und Ph. Penin), 235594 (Dr. Alexander und Posnansky), D. R. G. M. 581312 (Dr. R. Menke).

Brauner Faktis (Schwefelfaktis). Die Zahl der für die Herstellung von braunem Faktis in Verwendung kommenden Oele ist bei weitem größer als bei weißem Faktis; in Frankreich benützt man auch Erdnußöl; in neuerer Zeit wird vielfach Sojabohnenöl verwendet. — Die Herstellung von braunem Faktis geschieht durch Erhitzen der unoxydierten oder oxydierten Oele mit Schwefel. Rüböl oder Rizinusöl, die in natürlichem Zustande verwendet werden, erfordern 17—22% Schwefel, um zu erstarren, Leinöl und andere stark ungesättigte Oele werden nur in geblasenem Zustande geschwefelt und erfordern dann 6—8° Schwefel. Zur Erzeugung sogenannter „Pechfaktise" mischt man drei Gewichtsteile dickflüssiges, oxydiertes Nachpreßrizinusöl mit einem Gemisch von 2,5 Gew.-Teilen heißem Mineralöl, 10 Teilen Asphalt, 2,5 Teilen Teer oder Harzöl, 1 Teil Paraffin und der nötigen Menge Schwefel und erhitzt in der bekannten Weise. — Die chemischen Vorgänge, die sich bei der Entstehung von braunem Faktis abspielen, sind sehr komplizierter Natur. Daß sich der Schwefel bloß an die Doppelbindung der ungesättigten Fettsäure anlegen soll, ist nicht richtig. Die Entwicklung von H_2S (neben anderen, sehr übelriechenden Gasen) beweist, daß neben dem Additionsprozeß auch eine Substitution einhergeht; außerdem befindet sich ein Teil des frei bleibenden Schwefels in kolloider Form. — Schwefelfaktis ist vorgeschlagen als Aufsaugemittel (an Stelle von Kieselgur) bei der Fabrikation von Dynamit. Als Zusatz zu Gummimischungen bewirkt brauner Faktis ein sehr starkes Erweichen der Mischung, also eine starke Dispersion des hochmolekularen Kautschukkohlenwasserstoffs. —s.

V. Lefebure, die Absorption von Gasen durch Zelluloid (Kolloid-Zeitschrift).

Autor beobachtete, daß Zelluloid (ein „halbfestes Gel") beträchtliche Mengen verschiedener Gase aufzunehmen vermag. Es wurden dann folgende Versuche in einem ausführlich beschriebenen Apparate angestellt: 1. Nachweis, daß keine chemische Verbindung von sehr niedrigem Dissoziationsdruck gebildet wird (unter der Voraussetzung, daß sie nicht mit dem Zelluloid eine feste Lösung bildet); 2. Nachweis, daß keine Verbindung von großem, leicht meßbarem Dissoziationsdruck gebildet wird (unter der gleichen Voraussetzung); 3. durch Untersuchung von verschiedenen Films und Zelluloid wurde nachgewiesen daß die Erscheinung allen Arten von Zelluloid gemeinsam ist; 4. Es wurden auch andere Materialien (Viskose, Kunstseide, Gelatine usw.) untersucht und gefunden, daß die Erscheinung für Zelluloid spezifisch ist (abgesehen vom Kautschuk); 5. es wurden Versuche mit Kohlensäure, Luft und Wasser vorgenommen; 6. höhere Temperatur vergrößert die Absorption; 7. bei „gefälltem" Material (z. B. aus Azetonlösung durch Wasser) geht die Eigenschaft der Gasabsorption verloren; 8. das wiederverfilmte Material zeigt wieder absorbierende Eigenschaften; 9. die Bestandteile Nitrozellulose und Kampfer sind für sich allein nicht fähig, die Erscheinung hervorzurufen, wenn sie in folgender Weise behandelt werden: Kampfer wurde fein zerrieben, Zelluloid wurde in Aceton gelöst, mit dreifachem Alkohol gekocht, in Ammoniumchloridlösung gegossen, die entstehenden Flocken getrocknet. —

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen große Aehnlichkeit mit den bei Holzkohle und anderen Körpern beobachteten sog. „Absorptionswirkungen". —s.

v. d. Kerkhoff. Die Erfindung des Zelluloids. (Zeitschrift für angew. Chemie 1914, S. 383.)

Verfasser macht Angaben über die Urheberschaft der Zelluloidindustrie und bemerkt, daß die ersten Beobachtungen an Trockenrückständen von Nitrozelluloselösungen von Scott Archer im Jahre 1851 stammen.

Prof. Lassar-Cohn. Zur Frage der Verwertung der Abwässer der Sulfitzellulose-Fabriken. (Chem. Ztg. 1914, S. 657.)

Nach Ansicht des Verfassers verbessert der Zusatz der Ablauge der Sulfitzellulosefabrikation die Rieselwässer und ist für die Düngung der Felder günstig. Die große Menge organischer stickstoffreier Substanz der Ablauge regt die Basillentätigkeit an, die schwefelsauren Salze üben eine günstige Wirkung auf den Acker aus. Bei einer Fabrik in Königsberg ist die Ablauge seitens der Stadt in die Schwemmkanalisation aufgenommen worden. Eine andere Fabrik ließ ihre Abwässer allmählich in das frische Haff fließen. In der großen Verdünnung wirkten die Abwässer nicht schädlich, sondern eine Fischvermehrung konnte festgestellt werden. Wenn die Ablauge auf diese Weise auch unschädlich gemacht wird, so ist doch anzustreben, daß die Verwertung der Ablauge pekuniären Nutzen bringen muß. Mehr als 500 veröffentlichte Arbeiten und Patente haben sich mit Lösung dieser Aufgabe beschäftigt. Da die in der Ablauge vorhandenen Stoffe sehr wasserlöslich sind, zerflossen die mit dem Eindampfrückstand hergestellten Briketts beim Liegen an der Luft. Bessere Erfolge wurden mit einer Mischung der Ablauge mit dem Gichtstaub der Hochöfen erzielt. Die Verwendung der Ablauge zu Briketts ist aber unwirtschaftlich, weil sie nur 10—11% feste Substanz enthält. Aussichtsvoller erscheint es, aus der Ablauge ein wasserunlösliches Harz oder einen Gerbstoff zu gewinnen. Piest.

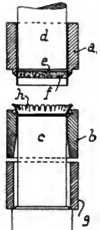
Dr. C. Piest. Die Aufbereitung und die Anforderungen an solche Zellstoffe, welche auf Zellstofflösungen verarbeitet werden. (Der Papier-Fabrikant 1914, S. 78.)

Die verschiedenen Arten Baumwolle, wie Linters, Spinnereiabfälle, baumwollene Gewebe und der Zellstoff des Holzes werden zu Zellstofflösungen verarbeitet. Vor ihrer Verwendung müssen sie eine Reinigung und Aufbereitung erfahren. Es werden Nitrierbaumwolle, Papier oder Pappe aus Baumwolle, Holzschliff, Alkalizellstoff, Sulfidzellstoff oder diese Zellstoffe in gerissener oder gemahlener Form erhalten. Hieraus werden Nitrozelluloselösungen hergestellt zur Verarbeitung auf rauchschwache Pulver, auf Zelluloid, auf Nitrokunstseide, auf Kunstleder, zur Herstellung von Glühstrümpfen. Zellstofflösungen werden ferner zu Zelluloseazetatseide, Kupferoxydammoniakseide, Viskoseseide, Viskoselösungen und Viskoid verarbeitet. Verfasser beschreibt die Aufbereitung der Nitrierbaumwolle, die Anforderungen, welche an diese, das Papier und den gereinigten Zellstoff gestellt werden müssen.

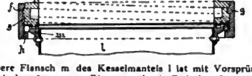
Patent-Bericht.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

Britisches Patent Nr. 11598 v. J. 1913. Georg West in Köln-Sulz. Vorrichtung zur Aufbringung von Zelluloidüberzügen auf Korkscheiben von Flaschenverschlüssen. In einer zylindrischen Führung bewegen sich zwei Preßstempel c. d gegeneinander. Dabei wird zunächst von einem durch einen Schlitz der Führung vorgeschobenen Zelluloidbande eine Scheibe ausgestanzt, bei weiterer Vorwärtsbewegung des Stempels c becherförmig gestaltet und in diesen eine auf dem Stempel c liegende Korkscheibe f hineingedrückt. Die Führung, welche aus den Teilen a, b und g besteht, wird nunmehr derart geteilt, daß zwischen Teil a und b eine Verschlußkapsel h eingebracht werden kann. Schließlich wird die Scheibe f mit dem Zelluloidüberzug e in die Kapsel b hineingepreßt, indem die Teile a und b sich schließen und Stempel d gegen den Stempel c bewegt wird. Dabei wird der Zelluloidüberzug um die Korkscheibe herumgelegt und das Ganze in die Kapsel eingepreßt. H.

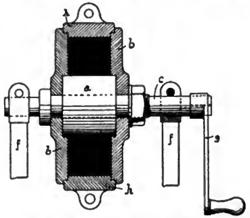


Französisches Patent Nr. 464425. Société A. Olier et Cie. in Frankreich. Verschluß für Vulkanisier-Kesselpressen. Der feststehende Deckel e des Kessels, gegen den der Kesselmantel mittels mehrerer Druckwasserkolben gepreßt wird, ist außen mit einem Gewinde f versehen, zu dem ein Gewinde an der Innenfläche eines Ringes g paßt. An diesem sitzen mehrere Vorsprünge h, die mit Zwischenräumen von größerer Breite abwechseln.



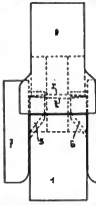
Der obere Flansch m des Kesselmantels l ist mit Vorsprüngen, die den Zwischenräumen am Ring g und mit Zwischenräumen, die den Vorsprüngen am Ring g entsprechen, versehen. Mittels einer Schnecke, die in eine Verzahnung am Ring g eingreift, kann dieser gegen den Deckel e verdreht werden, so daß die Vorsprünge an beiden Teilen in Eingriff miteinander kommen und eine feste Verbindung beider miteinander erreicht wird. Da sich bei dieser Drehung der Ring g auf seinem Gewinde bewegt, wird der Kessel fest gegen den Deckel angezogen. Der Verschluß des Kessels ist somit auch dann ein völlig sicherer, wenn die Druckwasserkolben, welche den Kessel gegen den Deckel pressen, versagen. H.

Französisches Patent Nr. 464064. Alfred George Spencer in England. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Puffern oder ähnlichen Gegenständen aus Kautschuk. Auf einen Dorn oder einen Kern aus Kautschuk wird ein Band aus teilweise vulkanisiertem Kautschuk unter Spannung solange aufgewickelt, bis der gewünschte Durchmesser erreicht ist. Hierauf wird das Ganze in einer Form vulkanisiert. Die Vorrichtung besteht aus einer in Lagern f drehbaren Welle c, auf welcher ein Kern a befestigt ist, der in Vertiefungen von Platten b paßt. Diese Teile werden durch eine auf die Welle c geschraubte Mutter zusammengehalten.



Ein Band von teilweise vulkanisiertem Kautschuk wird auf den Kern a unter der gewünschten Spannung aufgewickelt, indem die Welle c mittels einer Handkurbel g gedreht wird. Nunmehr wird ein zweiteiliger Ring h aufgesetzt und die Form dadurch geschlossen. Die Vulkanisation erfolgt sodann in der üblichen Weise. Wird endlich die Form auseinandergenommen und der Kern a entfernt, dann verengert sich unter der Wirkung der Spannung des Kautschuks die zentrale Bohrung des Puffers, der Kern a muß also einen größeren Durchmesser als die Bohrung im fertigen Körper besitzen. H.

Französisches Patent Nr. 463902. Pascal Durando in Frankreich. Vorrichtung zur Herstellung von Staubkämmen. Die Vorrichtung besteht aus zwei Formplatten 9, 1, die an den gegeneinander gerichteten Flächen r, t mit Gravierungen für mehrere Kämme versehen sind. Die Platten 1, 9 besitzen eine Anzahl von Schlitzen entsprechend der Zahl der Zähne, welche die Kämme haben sollen. In diese greifen Lamellen 5, 6, welche an Platten 7, 8 angeordnet sind, die gegen die Platten 1, 9 bewegt werden können. Nachdem eine Zelluloidplatte zwischen die Formplatten gebracht und das Ganze auf die erforderliche Temperatur erwärmt ist, werden die vier Platten mittels einer hydraulischen Presse mit mehreren Kolben gegeneinander bewegt. Dabei wird das Zelluloid in die Formräume gepreßt und zu Kämmen geformt. H.



Französisches Zusatzpatent Nr. 459260/18128. Julius Stockhausen in Deutschland. Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Gelatinemasse. Damit die einzelnen Lagen, aus welchen die Gegenstände, z. B. Schläuche, gebildet sind, fest zusammenhängen, werden die geformten Körper in Stoffe eingewickelt, welche bei der späteren Erhitzung sich zusammenziehen und somit einen Druck auf die eingeschlossene Masse ausüben. Vorteilhaft benutzt man Papier, z. B. das als Leatheroid bekannte. Diese Stoffe werden vor dem Einwickeln angefeuchtet. H.

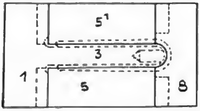
Französisches Patent Nr. 464758. Franklin William Kremer in den Vereinigten Staaten von Amerika. Maschine zur Herstellung von Kautschukschläuchen. Die Maschine besteht im wesentlichen aus zwei wagerechten Walzen, über denen eine dritte beweglich gelagert ist. Ueber die beiden wagerechten Walzen und eine nachgiebig gelagerte dritte Walze ist ein endloses Band gelegt, so daß zwischen diesen eine Mulde gebildet wird, in der der Schlauchdorn ruht. Diese elastische Unterlage kann bei der üblichen Wicklung eines Schlauches den Unregelmäßigkeiten des Dornes nachgeben, so daß ein tadelloser Schlauch erhalten wird. H.

Französisches Patent Nr. 462617. Société des Etablissements Bognier et Burnett in Frankreich. Verfahren

zur Herstellung von Kautschukdruckbällen. Die Druckbälle werden aus zwei Kautschuklagen hergestellt, zwischen denen eine Stoffeinlage angeordnet ist. An den Stellen, wo die einzelnen Ballteile aneinanderstoßen, sind innen die Nähte überdeckende Stoffstreifen vorgesehen. H.

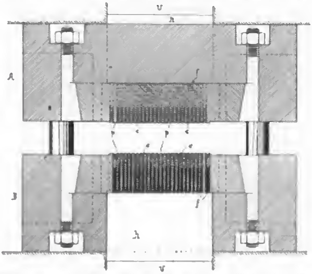
Französisches Patent Nr. 463613. Paul Lagrange in Frankreich. Verfahren zum Wasserdichtmachen von Viskosefolien. Eine Viskosefolie wird auf beiden Seiten mit einer dünnen Schicht Nitrozellulose oder Azetylzellulose bedeckt. H.

Französisches Patent Nr. 463804. Pascal Durando in Frankreich. Verfahren zur Herstellung von Haarnadeln aus Zelluloid. Mehrere Haarnadeln werden gleichzeitig in einer aus verschiedenen Teilen bestehenden Form völlig fertig geformt. An einer Platte 1, welche einen Ansatz 3 trägt, der entsprechend dem zwischen den Schenkeln der Nadeln vorhandenen Raum gestaltet ist, sind zwei Formplatten 5, 5¹ geführt. Diese sowie der Ansatz 3 sind



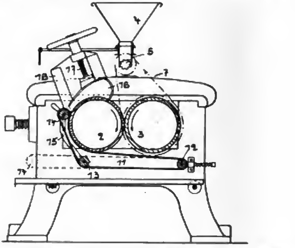
an den einander berührenden Flächen mit Gravierungen versehen zur Formung der Schenkel der Nadeln. Der Formraum für den gebogenen Nadelsteg befindet sich teilweise am vorderen freien Ende des Ansatzes 3 und zum Teil an einer Formplatte 8, die ebenfalls mit Führungen für die Platten 5, 5¹ ausgerüstet ist. Die Formung des Zelluloids erfolgt unter entsprechendem Gegeneinanderbewegen der Formteile, zweckmäßig werden nach dem Aufbringen des Zelluloids auf beide Seiten des Ansatzes 3 zunächst die Platten 5, 5¹ bis an den Ansatz herangedrückt und hierauf wird die Platte 8 zur dichten Anlage an die Teile 3, 5, 5¹ gebracht. H.

Französisches Patent Nr. 462862. Pascal Durando in Frankreich. Presse zur Herstellung von Kämmen aus Zelluloid oder ähnlichen Stoffen. Jede der beiden Preßplatten A, B, zwischen denen eine Zelluloidplatte geformt wird, ist mit einer Anzahl von Schneidplatten p ausgestattet, die derart angeordnet sind, daß gleichzeitig zwei Kämme nach dem Dublierverfahren hergestellt werden. Ferner sind die üblichen gravierten Schneid- und Formplatten vorgesehen, welche den Kammrücken gestalten. Die in jeder Preßplatte zwischen den Schneidplatten p vorhandenen Zwischenräume werden von einem bekannten Auswerfer ausgefüllt. Die ein-



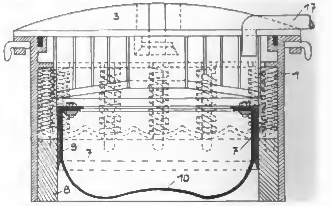
zelnen Lamellen c dieses Auswerfers sind entsprechend der Querschnittsgestalt der Kammzähne geformt und bilden somit die Gegenform zu den Schneidplatten der anderen Preßplatte. Die Lamellen c ruhen auf Stützen f, welche von Schiebern h, die aus den Preßplatten hervorragen, getragen werden. Gegen diese wirken hydraulische Druckkolben in den Zylindern v und schieben die Auswerfer derart gegen die Preßfläche der Platten A und B, daß sie beständig an der zwischen die Preßplatten gebrachten Zelluloidplatte anliegen. Dementsprechend wird das Material während des Formvorganges stets unterstützt, so daß ein fehlerloses Werkstück erhalten wird. H.

Französisches Patent Nr. 464158 (Britisches Patent Nr. 24804 vom Jahre 1913). Société A. Oller & Cie. in Frankreich. Selbsttätiges Mischwalzwerk für Kautschuk oder ähnliche Stoffe. Das Walzwerk besteht aus zwei wagerecht liegenden Walzen 2, 3, die in der üblichen Weise mittels Zahnrädern angetrieben werden. Oberhalb des Walzenmundes ist ein trichterförmiger Behälter 4 zur Aufnahme der dem Kautschuk beizumischenden, in der Regel pulverförmigen Stoffe angeordnet, welcher am unteren Ende eine Verteilungstrommel 5 trägt, die mittels eines Kettenantriebes 7 von der Walze 3 gedreht wird und die Beimengungen kontinuierlich auf den die Walze 2 umgebenden Kautschuk aufstreut. Diese Walze wird zweckmäßig stärker beheizt als Walze 3. Seitlich an dem Walzengestell sind Lagerböcke 18 vorgesehen, in denen Stellschrauben 17 ruhen. Diese tragen pflugscharartige Schaber 16, die auf der Walze 2 aufliegen und die Kautschukmasse zerschneiden und umwenden, in derselben Weise, wie es bisher der das



Mischwalzwerk bedienende Arbeiter tat. Es kommen demgemäß stets neue Kautschukflächen unter die Trommel 5, welche weitere Beimengungen aufnehmen können. An dem Kautschuk nicht haftende Teile, welche zwischen den Walzen hindurchfallen, gelangen auf ein bekanntes unterhalb der Walzen um Rollen 12, 13, 14 gelegtes endloses Band 11, das an der Walze 2 anliegt und die fraglichen Teile mit dieser Walze wieder in Berührung bringt. Da die Rolle 14 auf drehbaren Armen 15 gelagert ist, kann das Band 11 durch Umlegen dieser Arme nach vorn von der Walze entfernt werden. H.

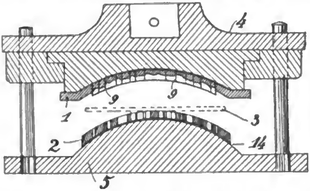
Französisches Patent Nr. 463149. Pascal Durando in Frankreich. Vorrichtung zum Formen von Zelluloidgegenständen. Ein der Größe der zu verarbeitenden Zelluloidplatte entsprechender Rahmen 1 ist mit einem dichtschließenden Deckel 3 versehen, in den ein Dampfrohr 17 mündet. Der Rahmen enthält einen Einsatz 8 aus Kautschuk, welcher durch mehrere Schraubenfedern 7 gegen das offene Ende des Rahmens gedrückt wird. Innerhalb des Einsatzes befindet sich eine dicht an dem Einsatz anliegende Hülse 9



an der eine Membran 10 aus dünnem Kautschuk befestigt ist. Zur Formung einer Zelluloidplatte wird der Rahmen 1 auf eine passende Form gestellt, nachdem eine genügend erweichte Zelluloidplatte zwischengelegt wurde. Nunmehr läßt man Dampf oder ein anderes Druckmittel durch Rohr 17 in den durch den Deckel 3 und die Membran 10 abgeschlossenen Raum eintreten, so daß die Membran nach außen getrieben wird, sich gegen die Zelluloidplatte legt und sie in die Gravierungen der Form hineinpreßt. H.

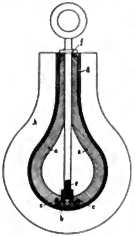
Französisches Patent Nr. 462126. Auguste Talobre und Eugène Bertrand in Frankreich. Verfahren zum gleichzeitigen Ausstanzen und Formen von Zelluloidgegenständen. Das Ausstanzen eines Zelluloidgegenstandes erfolgt gleichzeitig mit der Formgebung, indem eine Zelluloidplatte zwischen zwei Formplatten 1, 2 bearbeitet wird, von denen die obere die Stanzmesser 9 trägt, während die untere Platte 2 mit passenden Aussparungen für diese versehen ist. Beide Platten sind der Gestalt des fertigen Gegenstandes entsprechend gebogen und graviert, so daß in einem einzigen Arbeitsgange aus einem Materialstück 3, das natürlich durch Erwär-

men genügend erweicht ist, die endgültige Gestalt des herzustellenden Gegenstandes erreicht wird. Die Formplatten sind auf den Platten 4 und 5 einer Presse auswechselbar befestigt, mittels welcher sie

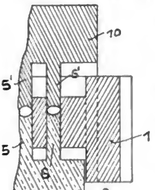


gegeneinander gepreßt werden. Damit die Messer 9 nicht beschädigt werden, ist unterhalb der Formplatte 2 eine Blei- oder Zelluloidplatte 14 vorgesehen. H.

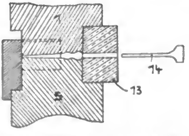
Französisches Patent Nr. 462758. Société dite: „Montsouris" Société Française de Caoutchouc in Frankreich. Form zur Herstellung von Kautschukhohlkörpern. Bei der Herstellung von Hohlkörpern aus Kautschuk, z. B. Druckbällen, werden die Teile der Körper auf einem Dorn zusammengesetzt, der aus vier Segmentteilen a besteht. Eine Schließplatte b greift mit Zapfen a in Löcher der Segmente und hält diese zusammen, wobei sie eine Aussparung in den Segmenten derart ausfüllt, daß der Dorn eine völlig glatte Oberfläche besitzt. In die Schließplatte wird ein mit Griff versehener Stab e eingeschraubt, welcher sich mit einem Band f gegen eine auf die oberen Enden der Segmente geschobene Kappe d stützt. Dadurch werden alle Teile des Dornes zusammengehalten. Nach der Vulkanisation, welche in einer zweiteiligen Form h vorgenommen wird, schraubt man den Stab e heraus und entfernt die Kappe d. Nunmehr lassen sich die einzelnen Segmente ohne weiteres aus der Oeffnung des Hohlkörpers herausziehen. H.



Französisches Patent Nr. 464997. Pascal Durando in Frankreich. Form zur Herstellung von Spangen und anderen Gegenständen aus Zelluloid. Eine Formplatte 1 ist mit Schlitzen entsprechend der Gestalt der herzustellenden Gegenstände ausgestattet. Durch diese treten von unten passende Formteile 5, 6 hindurch, welche zweckmäßig an einer gemeinsamen Tragplatte 8 sitzen und an der oberen Fläche in der erforderlichen Weise graviert sind. Mit diesen beiden Platten arbeiten abwechselnd zwei Formplatten zusammen, von denen die eine völlig eben ist und in die oben an der Platte 1 vorgesehene Aussparung hineinpaßt, während die zweite Platte 10 den Teilen 5, 6 genau entsprechende Ansätze 5¹, 6¹ besitzt. Nachdem alle Teile in der üblichen Weise erwärmt sind, wird eine Zelluloidplatte in die Aussparung der Platte 1 gelegt und mittels der erwähnten ebenen Preßplatte in die Schlitze der Platte 1 hineingedrückt, wobei die Platte 8 mit den Ansätzen 5, 6 von einem Druckwasserkolben getragen wird. Nunmehr ersetzt man die ebene Preßplatte durch die Platte 10 und gibt dem Zelluloid zwischen den Teilen 5, 6 und 5¹, 6¹ die endgültige Form. H.

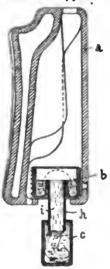


Französisches Patent Nr. 463636. Pascal Durando in Frankreich. Verfahren zur Formung von plastischen Stoffen, z. B. Zelluloid. Die Zelluloidmasse oder ein ähnlicher Stoff wird bei der Formung nicht nur einer Pressung zwischen zwei Platten unterworfen, sondern auch noch einem Druck in Richtung senkrecht dazu. Hierzu wird eine Form benutzt, die aus zwei gravierten Platten 1, 5 besteht. An jeder dieser Platten ist eine Führung 13 vorgesehen, in die ein Kolben 14 paßt. Dieser wird mittels eines besonderen hydraulischen Kolbens in die Führung hineingedrückt und preßt auf die in den Formgravierungen befindliche Zelluloidmasse



welche durch Gegeneinanderbewegung der beiden Platten 1, 5 bereits teilweise geformt worden ist. H.

Französisches Patent Nr. 463515. Adolphe Leewitz in Frankreich. Heizvorrichtung für Vulkanisierapparate. In den unteren Teil des aus einem Formkörper a bestehenden Vulkanisierapparates ist eine Heizvorrichtung eingesetzt, die von einer Lampe für flüssigen Brennstoff gebildet wird, welche zwei getrennte Flüssigkeitsbehälter b, c besitzt. Beide stehen durch ein zentrales Rohr h miteinander in Verbindung, das derart angeordnet ist, daß der Brennstoff im oberen Behälter b bis zum Rande des Rohres h reicht. Ein Dochit i füllt das Rohr h an und erstreckt sich bis auf den Boden des Behälters c. Beim Anzünden der Lampe brennt der Brennstoff an der ganzen freien oberen Oeffnung der Lampe, so daß eine starke Hitze erzeugt und der Vulkanisierapparat in kurzer Zeit auf die Vulkanisiertemperatur gebracht wird. Während der Brennstoff im Behälter b verhältnismäßig schnell verbraucht wird, liefert der Behälter c noch eine geraume Zeit Brennstoff für die am freien Ende des Dochtes i brennende kleine Flamme. Diese ist derart bemessen, daß die Vulkanisiertemperatur während der erforderlichen Zeit aufrecht erhalten wird. H.



Wirtschaftliche Rundschau.

Amtliche Zolltarifauskünfte und -Entscheidungen in Deutschland. Tarifnummer 406. Zellstofftüll Ondine. Zollsätze 250 M. und 800 M. für einen Doppelzentner. Die als Zellstofftüll Ondine bezeichneten Warenproben 1—7 sind tüllähnliche Erzeugnisse aus wässerigen Zelluloselösungen. Nach Angabe des Fragestellers soll die Ware in mit Lochungen und Prägungen versehenen Cellophanepapier bestehen; sie soll in der Weise hergestellt sein, daß solches Papier in noch nassem Zustand über gravierte Walzen geführt und dadurch durchlöchert worden sei. Augenscheinlich ist die Ware in der Weise hergestellt worden, daß die noch flüssige Zellulosemasse auf Walzen, denen ein Tüllmuster eingraviert ist, gegossen ist. Durch die Proben 1 bis 4 werden ungemusterte, durch die Proben 5 bis 7 dagegen gemusterte Tülle nachgeahmt. Nach der Allgemeinen Anmerkung 13 zum Abschnitt 5 des Zolltarifes sind Gespinstwaren aus Zellstoff (Zellulose) oder anderen Nachahmungsstoffen, mit Ausnahme der künstlichen Seide, wie die Gespinstwaren, als deren Nachahmungen sie sich darstellen, zu verzollen. Nach dem ganzen äußeren Aussehen, nach Glanz und Feinheit der Gebilde werden durch die Waren seidene Tülle nachgeahmt. Muster 1 bis 4 sind hiernach wie ungemusterte seidene Tülle, die Muster 5 bis 7 als gemusterte seidene Tülle zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gewebe" Ziffer 15 und Stichwort „Tüll" Ziffer 1 in Verbindung mit Teil III 113 der Anleitung für die Zollabfertigung. Verwendungszweck: Hinterkleben von Fensterpapieren (Diaphanien) und zu anderen Zwecken. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 143. Getrocknete Fischblasen. Zollsatz 10 M. für einen Doppelzentner. Unregelmäßig geformte, leimgebende und bei der Herstellung von Treibriemenkitt und Pflaster Verwendung findende getrocknete Teile von Schwimmblasen größerer Fische, die in der vorliegenden Zubereitung als unechte Hausenblase anzusprechen sind. Die Ware unterliegt der gleichen Zollbehandlung, wenn sie in kleinere Stücke zerschnitten zur Einfuhr gelangt. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Hausenblase". Herstellungsland ist Rußland.

Tarifnummer 664. Paraffinseiden. Zollsatz 12 M. für einen Doppelzentner. Weißes durchscheinendes Papier in zwei Sorten, welches nach der eigenen Angabe des Fragestellers und nach dem Griffe und Augenscheine durch Behandlung von Seidenpapier mit

einer Paraffinlösung hergestellt ist, in gewöhnlichen Ries mit 480 oder 500 rechteckigen Bogen, sowie möglicherweise auch gänzlich unaufgeteilt in Rollen von einer Breite von mehr als 20 cm eingeführt werden soll. Die beiden Sorten (Muster 1 und 2) unterscheiden sich dadurch, daß das Rohpapier vor dem Tränken mit Paraffin bei Muster 1 auf einem Kalander satiniert, bei Muster 2 aber unsatiniert gelassen ist. Beide Proben sind zollpflichtig nach der Tarifnummer 664 mit 12 M. für einen Doppelzentner. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Papier" Ziffer 11. Die Ware soll zum Verpacken von Zuckerwaren und sonstigen vor Feuchtigkeit zu schützenden Gegenständen Verwendung finden. Herstellungsland ist Schweden.

Tarifnummer 670. Viscose-Kapseln. Zollsatz 15 M. für einen Doppelzentner. Die als Viscose-Kapseln bezeichneten Waren sind Flaschenkapseln von weißer, blauer oder rotbrauner Farbe. Sie bestehen nach dem Gutachten des Amtschemikers aus Zellstoff, der mit mineralischen Stoffen und mit Farbstoff gemischt ist. Zellhorn und Eiweißstoffe (Galalith) sind in der Ware nicht enthalten. Mit Wasser befeuchtet, sind die Kapseln gallertartig und dehnbar. Beim Trocknen schrumpfen sie zusammen und erstarren zu einer hornartigen Masse. Die Kapseln dienen zum luftdichten Verschließen von Flaschen. Sie werden in feuchtem Zustand über den Korken oder Stöpsel und einen Teil des Flaschenhalses gezogen und legen sich beim Trockenwerden fest um Korken (Stöpsel) und Flaschenhals. Sie werden, damit sie bis zur Verwendung gallertartig bleiben, in nassem Zustand versandt. Die Kapseln unterliegen als namentlich nicht genannte Waren aus Zellstoff nach der Tarifnummer 670 einem Zollsatz von 15 M. für einen Doppelzentner. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Zellstoffwaren" und Stichwort „Papier- und Pappware" Ziffer 8a 3. Herstellungsländer sind Frankreich und England.

Tarifnummer 174. Einfuhr von Dextrin unter irreführender Bezeichnung. Von einer chemischen Fabrik in Außig (Böhmen) wird eine Ware eingeführt, die als löslicher Gummi für Textilzwecke bezeichnet ist, jedoch schon durch einen eigentümlichen Geruch auf Dextrin oder Kleber schließen läßt. Die Bezeichnung ist anscheinend gewählt, um die Ware als Tragantgummi (Tragant) nach der Tarifnummer 97 zollfrei einzuführen. Die chemische Untersuchung einer Probe hat ergeben, daß die Ware als gewöhnliches Dextrin (Stärkegummi, Röstgummi, Britischgummi) sich kennzeichnet. Ihre Verzollung nach der Tarifnummer 174 zum Zollsatze von 18 M. für einen Doppelzentner ist deshalb mit Recht angeordnet worden. Nach der Angabe der Absenderin soll die Ware bei anderen Zollstellen als Tragantgummi zollfrei eingelassen werden.

Tarifnummer 403. Vorhangstoffe. Zollsatz 500 M. für einen Doppelzentner. Die Proben stellen dichte Gewebe aus Kunstseidenabfallgarn und aus Garn von merzerisierter Baumwolle dar, die ein Gewicht von mehr als 120 Gramm auf einen Quadratmeter Gewebefläche haben und nach der Angabe des Fragestellers zwar nicht auf Jacquardstühlen, aber in einer Breite von 130 cm gewebt sind und als Vorhangstoffe verwendet werden sollen. Sie sind als dichte Gewebe für Möbel- und Zimmerausstattung teilweise aus Seide, im Stück als Meterware eingehend, nach der Tarifnummer 403 zum Satze von 500 M. für einen Doppelzentner zu verzollen. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Tarifnummer 453. Ballonstoffe für Luftfahrzeuge. Zollsatz 90 M. für einen Doppelzentner. Die als Ballonstoff für Luftfahrzeuge bezeichnete Ware ist ein dichtes, leinwandbindiges Gewebe von weißgelber Farbe mit verstärkter Webekante, das aus einfachem, nicht gezwirntem Gespinst von roher Baumwolle hergestellt worden ist. Das Gewebe hat ein Gewicht von 85,53 Gramm auf einen Quadratmeter Gewebefläche und 51 Fäden in der Kette und dem Schuß zusammen auf 5 Millimeter im Geviert. Die Ballonstoffe sind als rohe Gewebe aus Baumwollengespinst im Gewichte von mehr als 80 Gramm auf einen Quadratmeter Gewebefläche und mit mehr als 44 Fäden in der Kette und dem Schuß zusammen auf 5 Millimeter im Geviert zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gewebe" Ziffer 3 F. 1. Herstellungsland ist die Schweiz.

Tarifnummer 342. Schablonenleim. Zollsatz 30 M. für einen Doppelzentner. Nach der Angabe des Fragestellers ist die als Schablonenleim bezeichnete Ware aus 75 Prozent weißem Pech (Fichtenharz), 23 Prozent vergälltem Weingeist und 2 Prozent Aetznatron hergestellt. Sie besteht nach der vorgenommenen Prüfung aus einer Auflösung von Harzen in Weingeist. Sie ist deshalb als Weingeistfirnis zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Weingeistfirnisse". Verwendungszweck: Anstreichen von Malerschablonen, um sie wasserdicht zu machen. Herstellungsland ist Niederösterreich.

Tarifnummer 343. Dachteer. Zollsatz 25 M. für einen Doppelzentner. Die vorgelegte als Dachteer bezeichnete Ware ist eine schwarze, nach Steinkohlenteer riechende, dicke Flüssigkeit, die in dünner Schicht auf einer Glasplatte bei gewöhnlicher Zimmerwärme in 6 bis 8 Stunden, im Trockenschranke bei 80° C. schon in einer halben Stunde zu einem gleichmäßigen, glatten, nicht klebenden, lackartigen Ueberzug eintrocknet. Die Asche wurde zu 0.49 Prozent ermittelt und besteht größtenteils aus Eisenoxyd. Bei der Destillation im Vakuum wurden 52,9 Prozent Destillat erhalten, das eine Dichte von 1,0324 besitzt, Phenole, Naphthalin, sowie basische Anteile enthält und alle Eigenschaften der Steinkohlenteeröle zeigt. Die fraktionierte Destillation ergab: Leichtöl (einschließlich wenig Wasser) bis 170° C. etwa 2,15 Prozent, Mittelöl von 170 bis 230° C. etwa 29,40 Prozent, Schweröl von 230 bis 270° C. etwa 6,00 Prozent, Anthrazenöl über 270° C. etwa 11,50 Prozent. Der Destillationsrückstand besteht in Teer, Pech von den Eigenschaften des Steinkohlenpechs und freiem Kohlenstoff. Die Prüfung auf Harze und Harzöl, Oel und Oelfirnis hatte ein negatives Ergebnis. Nach dem Ausfall der Strichprobe auf Glas und den Ergebnissen der chemischen Untersuchung kann die Ware als gewöhnlicher Gasteer nicht angesehen werden. Das bei der fraktionierten Destillation gewonnene Destillat zeigt eine vom normalen Gasteeröl abweichende Zusammensetzung insofern, als der Gehalt an Mittelöl (Fraktion 170 bis 230° C.) überwiegt. Außerdem ließ sich noch feststellen, daß das Mittelöl verhältnismäßig wenig Naphthalin enthält. Es handelt sich also um eine Auflösung von Steinkohlenpech in einem Gemisch von höher siedenden Steinkohlenteerdestillaten, in welchem ein an Naphthalin armes Mittelöl überwiegt. Hiernach ist die bemusterte Ware als Dachlack (Asphaltlack) zollpflichtig. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Dachlack" und Stichwort „Asphaltlack" Anmerkung. Verwendungszweck: Dachanstrich und Imprägnierung.

Tarifnummer 260. Fischöl. Zollsatz 12 M., vertragsmäßig 7,50 M. für einen Doppelzentner Rohgewicht. Die als Fischöl bezeichnete Ware stellt sich als eine ölige Flüssigkeit von dunkelbraunem Aussehen und alkalischer Reaktion dar und ist mit Wasser emulgierbar. Sie besteht nach der chemischen Untersuchung zu einem Teil aus sulfurierten Fettsäuren mit einem Gehalt an Ammoniak, zeigt also in diesem Teile die Zusammensetzung und Eigenschaften eines Türkischrotöls. Der andere, 22,6 Prozent betragende Teil, das Unverseifbare, besteht dagegen vorwiegend aus Mineralschmieröl, gemischt mit geringen Mengen unverseifbarer, aus dem verwendeten Fischöl stammender Substanz. Es liegt hiernach ein Gemisch von Mineralschmieröl mit fettem Oele vor, das als Mineralschmierfett zu verzollen ist. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Mineralschmierfett". Verwendungszweck: Fetten der verschiedenartigsten Ledersorten nach der Gerbung zur Erzielung von Geschmeidigkeit. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 263. Teerprodukte gemischt mit Erden, Harzen und Füllstoffen. Zollsatz 10 M. für einen Doppelzentner. Die als Teerprodukt, gemischt mit Erden, Harzen und Füllstoffen bezeichnete Ware ist eine harte und spröde schwarze Masse in ungleichmäßigen, etwa 5 Millimeter starken Platten, aus der nach Erwärmung Massengegenstände, z. B. Türgriffe gepreßt werden sollen. Die chemische Untersuchung ergab: 16,8 Prozent ätherlösliche Stoffe (reines Harz), 31,4 Prozent unlösliche, teilweise verkohlte organische Stoffe (Pech), 51,8 Prozent Mineralstoffe. Die Mineralstoffe bestehen aus: 44,8 Prozent Kieselsäure, 4,4 Prozent Tonerde, und 2,6 Prozent Kalk. Sie stellen in der Hauptsache gemahlenen Quarzsand dar. Da der gemahlene Quarzsand den überwiegenden Bestandteil bildet und Harz und Pech nur als Bindemittel in Betracht kommen, liegt ein aus mineralischen Stoffen unter Mitverwendung von Harz usw. hergestellter Formerstoff vor. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Formerstoffe" Ziffer 1. Herstellungsland ist England. Eine Untersuchung der Probe durch die Kaiserl. Technische Prüfungsstelle hat die Richtigkeit der Auskunft bestätigt.

Tarifnummer 343. Rostschutzmittel. Zollsatz 25 M. für einen Doppelzentner. Die durch den Amtschemiker vorgenommene Untersuchung der beiden als Rostschutzmittel bezeichneten Warenproben hatte folgendes Ergebnis: Probe 1 stellt eine ziemlich leichtflüssige, tiefschwarze, stark nach Teer riechende Masse dar. Probe 2 kennzeichnet sich als eine dünnflüssige, ebenfalls stark nach Teer riechende Masse, welche infolge eines Zusatzes von Eisenoxyd, das sich in der Ruhe absetzt, rotbraun gefärbt ist. In dünner Schicht auf Glas oder Metallplatten aufgetragen, geben beide Proben nach dem in sechs bis acht Stunden bei Zimmerwärme erfolgten Trocknen einen festen, glatten, lackartigen Ueberzug, der auch bei starkem Biegen nicht abspringt und der bei Probe 1 Hochglanz, bei Probe 2 hingegen wegen des beigemengten Eisenoxydes ein mattes Aussehen zeigt. Die fraktionierte Destillation ergab bei:

	Probe 1	Probe 2
bis 160° C.	0 Prozent	0 Prozent
von 160 bis 180° C.	34 „	63 „
„ 180 „ 270° C.	0 „	5 „
„ 270 „ 300° C.	0 „	7 „
„ 300 „ 320° C.	21 „	0 „
Rückstand (Pech)	43 „	22 „

Die Destillate stellen Fraktionen des Steinkohlenteers dar. Bei Probe 2 ist augenscheinlich Holzteer zugesetzt worden. Wegen des ausgesprochenen lackartigen Charakters der Flüssigkeit, sowie mit Rücksicht darauf, daß einzelne Fraktionen des Teeres fehlen, sind die zwei vorgelegten Warenproben nach dem Gutachten des Amtschemikers als eine Lösung von Teerpech in Leichtöl, das in ganz auffällig hoher Menge vorhanden ist, anzusehen. Beide Proben sind daher als ein Gemisch von Steinkohlenpech mit Steinkohlenteerölen dem Asphaltlack zuzurechnen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Asphaltlack". Verwendungszweck: Anstrich von Eisenwerk. Herstellungsland ist Belgien.

Tarifnummer 375. Glanzolin. Zollsatz 5 M., vertragsmäßig 3 M. für einen Doppelzentner. Die als Glanzolin bezeichnete Ware ist eine dunkelbraune, krümliche Masse mit Geruch nach Leim. Die amtliche chemische Untersuchung ergab: 15,59 Prozent Wasser, 2,81 Prozent Mineralbestandteile, 1,38 Prozent Zucker, 80,82 Prozent Knochenleim. Die Ware ist, da der Zuckergehalt bei der Zollbehandlung als unerheblich außer Betracht bleibt, als fester Knochen-

leim zollpflichtig. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Leim" Ziffer 2 in Verbindung mit der Vorbemerkung 9. Verwendungszweck: Glänzen und Konservieren von Kaffee. Herstellungsland ist Holland.

Tarifnummer 517. Hermelinimitation. Zollsatz 700 M. für einen Doppelzentner. Die als Hermelinimitation bezeichnete Ware besteht aus einem weißen Plüschgewebe teilweise aus Seide, auf welches schwarz und weiß gefärbte Pelzstückchen aufgenäht sind. Sie sind als genähter Gegenstand anzusehen und deshalb nach der Tarifnummer 517 zum Satze von 700 M. für einen Doppelzentner zollpflichtig. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gespinstwaren" Anmerkung 10 und Stichwort „Kleider usw." Ziffer 2a. Herstellungsland ist Großbritannien.

Tarifnummer 670. Zellophane und Zellometallpapier. Zollsätze 15 Mk. und 30 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Zellophane (durchsichtiges, gelatineartiges Einwickelpapier) bezeichneten Warenproben 1 bis 10 sind durchscheinende, hochglänzende Blättchen. Die Proben 1 bis 4 sind gelblichweiß, die übrigen in der Masse rot, gelb, blau oder violett gefärbt. Sie sind verschieden dick und teils (Probe 1 bis 9) glatt, teils (Probe 10) nachträglich mit Pressungen versehen. Nach dem Gutachten des Amtschemikers bestehen die Warenproben aus reiner Zellulose. Die Ware ist in der Weise hergestellt worden, daß Holzzellulose durch chemische Behandlung gelöst und die so entstandene Lösung durch Gewinnung eu Films verdichtet wurde. Die Ware soll in Bogen und Blättern, sowie in Rollen bis zu 1 Meter Breite eingehen. Die als Zellometallpapier bezeichneten Warenproben 11 bis 14 bestehen aus einer glatten oder auch mit Pressungen versehenen Aluminiumfolie, die auf einer Seite (Proben 11 bis 13) oder auf beiden Seiten (Probe 14) mit papierdünner, durchscheinender, hochglänzender, farbloser oder in der Messe gefärbter Zellophane beklebt ist. Die Ware soll in langen Bahnen von größerer Breite eingeführt werden. Waren von Beschaffenheit der Proben sind als anderweit nicht aufgeführte Waren aus Zellstoff, und zwar die Proben 1 bis 9 als Kellophane ohne Verbindung mit anderen Stoffen, nicht mit Metalldruck versehen, glatt, gekörnt oder geriffelt nach der Tarifnummer 670 mit 15 Mk. für einen Doppelzentner, die Probe 10 als gepreßte Zellophaneblätter ohne Verbindung mit anderen Stoffen usw., die Proben 11—13 als einseitig mit Metallfolie belegte Zellophaneblätter und die Probe 14 als Cellophaneblätter mit einer Zwischenlage aus Metallfolie nach der Tarifnummer 670 mit 30 M. für einen Doppelzentner zu verzollen. Verwendungszweck: Verpackung von Nahrungs- und Genußmitteln. Herstellungsländer sind Oesterreich-Ungarn und Frankreich (Proben 1 bis 10) und Frankreich und Schweiz (Proben 11 bis 14).

Tarifnummer 550. Abfallstücke von Sämischleder. Zollsatz 36 M. für einen Doppelzentner. Die als Abfallstücke von Sämischleder bezeichnete Ware besteht aus formlosen handgroßen Abschnitten von sämischgrauem Schafleder, wie sie beim Beschneiden der Felle abfallen. Nach dem Gutachten der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie in Freiberg waren die Felle, von denen sie stammten, zugerichtet. Aus den Abschnitten werden Scheibenblätter für Polierscheiben gefertigt; von der Behandlung als zollfreie Lederabschnitte sind sie deshalb ausgeschlossen. Die Ware ist vielmehr als zugerichtetes sämischgares Schafleder zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Lederabschnitte" Ziffer 2, Stichwort „Leder" Ziffer 4 und Teil III 136 der Anleitung für die Zollabfertigung. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 207. Hebno (Kunstspeisefett). Zollsatz 12,50 M. für einen Doppelzentner Rohgewicht. Die als Hebno bezeichnete Ware ist ein schmelzartiges Fett von der Farbe des Butterfettes. Die amtliche chemische Untersuchung ergab: Schmelzpunkt 34° C., Säurezahl 1,54, Verseifungszahl 182,5, Jodzahl 44,1, Wasser 1,69 Prozent, Mineralbestandteile 0,354 Prozent, Reichert-Meißlsche Zahl 0,3. Bei der Ware tritt eine schwache Reaktion auf Baumwollsamenöl und Sesamöl auf. Beim Lösen in Petroleumäther bleibt eine etwa 1 Prozent betragende weiße, körnige, stärkefreie, im Wasser unlösliche Masse zurück, die beim gelinden Erwärmen sich bräunt. Es ist dies ein Zusatz, der das Bräunen und Schäumen des Fettes beim Erhitzen hervorrufen soll. Nach dem Gutachten des Amtschemikers geht aus der Reichert-Meißlschen Zahl hervor, daß Butter oder Milchfett in der Ware nicht vorhanden ist. Die Ware ist ein Gemenge von tierischem Fett (Talg) und pflanzlichen Oelen und daher als Kunstspeisefett nach der Tarifnummer 207 mit 12,50 M. für einen Doppelzentner Rohgewicht zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Fette" Ziffer 4 und Anmerkung 6 Absatz 2, sowie Stichwort „Kunstspeisefett".

Tarifnummer 239. Isolieröl. Zollsatz 10 M., vertragsmäßig 6 M. für einen Doppelzentner. Eine salbenartige, grünlich schillernde Masse, die nach dem chemischen Gutachten ein bei 30° C. nicht fließendes reines Mineralölerzeugnis, das frei von fettem Oel oder Fett ist, darstellt und in allen Punkten das Verhalten der konsistenten Schmieröle zeigt. Die bei 54° C. schmelzenden Bestandteile der Ware kennzeichnen sich als amorphe schmierölartige Kohlenwasserstoffe. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Mineralöle" Ziffer 1a. Verwendungszweck: Abdichtungsöl bei der Kabelherstellung. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 250. Abfallfett oder Oelsäure. Die Warenprobe ist nach dem Gutachten der Großherzogl. Bad. Chemisch-Technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe bei mittlerem Wärmegrade (15 bis 17° C.) salbenartig, hat einen Gehalt an freier Fettsäure von 89,1 Prozent, an unzersetztem Neutralfett von 9,5 Prozent und an Unverseifbarem von 1,4 Prozent. Die Jodzahl ist 127. Die Untersuchung hat einen Gehalt von 18 Prozent fester Fettsäure ergeben. Nach der Angabe des Fragestellers handelt es sich um ein Erzeugnis, das durch Spaltung von Waltran gewonnen wird. Die Ware ist wie eine andersartige Oelsäure mit einem Gehalt von mehr als 5 Prozent festen Fettsäuren nach der Tarifnummer 250 mit 10 M. für einen Doppelzentner zollpflichtig. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Oelsäure" Anmerkung 2. Verwendungszweck: Herstellung von Seife. Herstellungsland ist Norwegen.

Tarifnummer 263. Juvelith-Asbest. Zollsatz 10 M. für einen Doppelzentner. Die beiden als „Juvelith-Asbest 20 Prozent" und „Juwelith-Asbest 30 Proeent" bezeichneten Warenproben bestehen in braunschwarzen, stark nach Phenol riechenden, zähen (fast festen) Massen, die in Wasser unlöslich, in Azeton leicht löslich sind. Es enthalten

	Probe 1	Probe 2
in Azeton löslichen Stoff	74 Prozent	65 Prozent
Asbest	21 „	30 „
Phenol	5 „	5 „

ferner wenig Formaldehyd und andere flüchtige Stoffe. Der in Azeton lösliche Anteil besteht in einem Kondensationserzeugnis aus Phenol und Formaldehyd von harzartiger Beschaffenheit. Beim Glühen der Erzeugnisse bleibt nur Asbest in den oben angegebenen Mengen zurück Somit bestehen beide Erzeugnisse in Mischungen von gemahlenem faserigen Asbest und einem Kondensationserzeugnis aus Formaldehyd und Phenolen von weichharziger Beschaffenheit. Waren von Art der beiden Proben, die zum Pressen von Formstücken verwendet werden sollen, sind als aus mineralischen Stoffen (Asbest) unter Verwendung von Harz hergestellte Formerstoffe nach der Tarifnummer 263 mit 10 M. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Formerstoffe" Ziffer 1. Für die Verzollung ist die Höhe des Asbestgehaltes dergestalt maßgebend, daß die gleiche Ware bei einer das Aufstreichen als lackartiger, d. h. glänzender, gleichmäßiger und harter Ueberzug ermöglichenden Verminderung des Asbestgehaltes, wie Zellhornlack nach der Tarifnummer 343 mit 25 M. für einen Doppelzentner zu verzollen ist. Diese Möglichkeit der Verwendung zum Lackieren ist bei einer gleichartigen Ware mit nur 9 Prozent Asbestgehalt festgestellt worden. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Tarifnummer 547. Lohgare Spaltabfälle (Lederschnitzel) zur Herstellung von Kunstleder, im Eigengewichte des Stückes von weniger als ein Kilogramm. Zollsatz 50 M. für einen Doppelzentner. Die als Lohgare Spaltabfälle oder Lederschnitzel (Lederabfälle, zur Lederfabrikation nicht mehr anwendbar) bezeichneten Warenproben sind unregelmäßig geformte Abschnitte von ganzgarem, nicht zugerichtetem Spaltleder im Eigengewichte des Stückes von weniger als ein Kilogramm. Nach dem Gutachten eines Sachverständigen liegt Rind- oder Roßleder vor. Die einzelnen Stücke sind verschieden dick und groß. Es sind Stücke darunter, die über Handgröße messen. Die Ware läßt noch eine Verwendung als Leder oder zu Lederwaren zu. Als Lederabfälle können die Stücke daher nicht angesprochen werden. Die Ware ist nach der Tarifnummer 547 mit 50 M. für einen Doppelzentner zollpflichtig. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Lederabschnitte und Lederstreifen" Ziffer 2 und Stichwort „Leder" Ziffer 1c. Verwendungszweck: Herstellung von Kunstleder. Herstellungsland ist Belgien.

Tarifnummer 569. Lohgare Spaltabfälle. Zollfrei. Die Warenproben bestehen aus mehr oder weniger großen dünnen und rissigen Lederstücken, die nach der Angabe des Fragestellers beim Egalisieren der geprobten Häute von der Spaltmaschine abgefallen sind und zur Kunstlederherstellung verwendet werden sollen. Nach dem Gutachten der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie in Freiberg i. S. ist die Benützung der Abfälle als Leder oder zu Lederwaren ausgeschlossen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Lederabfälle". Herstellungsland ist die Schweiz.

Tarifnummer 655. Unterscheidung des echten und des unechten Pergamentpapiers. Die Unterscheidung der echten und der unechten (nachgeahmten) Pergamentpapiere hat wiederholt zu Schwierigkeiten Anlaß gegeben. Der Reichskanzler (Reichsschatzamt) hat deshalb im Benehmen mit den Königl. Preuß. Ressortministern die Angelegenheit durch die Kaiserl. Technische Prüfungsstelle und die Königl. Preuß. Technische Deputation für Gewerbe erörtern lassen. Nach dem als zutreffend anerkannten Gutachten der genannten Prüfungsstelle unterscheidet sich echtes und unechtes Pergamentpapier nach folgenden Merkmalen:

Werden die Papiere etwa eine Minute in Wasser gekocht, so bleiben die echten Pergamentpapiere fest, zäh und dehnbar, reißen erst bei kräftigem Ziehen und zeigen an der Reißstelle keine oder nur wenige kurze Fasern. Dagegen verliert unechtes Pergamentpapier (im Handel auch Pergamentersatz, fettdichtes Pergamentpapier, fettdichtes Butterpapier, Pergamin usw. genannt), welches einer chemischen Behandlung mit Schwefelsäure oder dergleichen nicht unterlegen hat, durch das Einweichen in heißem Wasser vollständig seine Festigkeit, läßt sich in feuchtem Zustande leicht auseinanderziehen und zeigt an der beim langsamen Ziehen meist heller werdenden Reißstelle deutlich die längeren und zahlreichen Fasern, aus denen das Papier besteht. In Zweifelsfällen (z. B. bei dünnen, schwach pergamentierten Papieren) ist ein etwa 30 qcm großes Stück der Probe zusammen mit 50 ccm Wasser und 30 g Bleischrot (Durch-

messer der Schrotkörner etwa 2 Millimeter) in eine 125 bis 150 ccm fassende Glasflasche zu bringen. Die Flasche wird in ein kaltes Wasserbad gesetzt, durch Anheizen des Bades bis auf 80° C. erwärmt, alsdann mit einem Korken verschlossen und zwei Minuten lang kräftig geschüttelt. Echte Pergamentpapiere werden hierbei nicht zerrissen, unechte dagegen zerfallen in einzelne Fetzen oder lösen sich vollkommen zu einem gleichmäßigen Brei auf. Eine entsprechende Erläuterung soll gelegentlich in die Anleitung für die Zollabfertigung aufgenommen werden.

Tarifnummer 239. Grundöl Delta. Zollsatz 10 M., vertragsmäßig 6 M. für einen Doppelzentner. Die als Grundöl Delta bezeichnete, angeblich durch Auskochen des sogenannten Säureteeres gewonnene und zur Herstellung am Straßenstauböl bestimmte Ware nach Art der Probe ist eine grauschwarze, ichthyolartig riechende, neutral reagierende und mit Wasser nicht emulgierbare Flüssigkeit, deren Dichte bei 15° C. 0,9750 und deren Lichtbrechungsvermögen bei 20° C. 1,5440 beträgt. Bei der trockenen Destillation gingen von 100 g Probemenge bis 360° C. neben einer geringen Menge Wasser 3,0 ccm eines unangenehm riechenden Mineralöls, von diesem Wärmegrad ab bis zur beginnenden Zersetzung 65,0 ccm eines fluoreszierenden schmieröiartigen Oeles über. Im Rückstand verblieben 34,0 g eines mittelharten Peches. Der Aschengehalt beträgt 0,49 Proz. Die Asche besteht in der Hauptsache aus Eisenoxyd und Kalk. Beim Schütteln der Probe mit Dimethylsulfat schied sich die Probe zum größten Teil wieder oben ab. Verseifbare Anteile, und zwar solche von pechartiger Beschaffenheit, sind in der Probe nur in ganz geringer Menge nachzuweisen gewesen. Aus dem Untersuchungsergebnis ist der Schluß zu ziehen, daß das Erzeugnis in bei der Reinigung der Mineralöle mit Schwefelsäure und Alkalien entstandenen Rückständen besteht, die technologisch als Säureharze zu behandeln sind. Als solche ist es, da es in Wasser nicht untersinkt, nach der Tarifnummer 239 zum Zollsatze von 10 M., vertragsmäßig 6 M. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis „Säureharze". Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn. Eine Untersuchung der Ware durch die Kaiserl. Technische Prüfungsstelle hat die Richtigkeit der Auskunft bestätigt.

Technische Notizen.

Ueber Kunstharze, ihre Herstellung, Zusammensetzung und technische Bedeutung. Von Dr. Hugo Kühl, Kiel. Schon im Jahre 1872 machte Adolph Baeyer, als er die Einwirkung von Formaldehyd auf Phenol untersuchte, die Beobachtung, daß neben gut kristallisierenden Körpern amorphe harzartige Produkte entstehen können; da den Chemikern die harzartige Masse nicht der Untersuchung wert schien, drang die Beobachtung nicht in die Welt der Technik. Auch Kleeberg, der im Jahre 1891 bei seinen Arbeiten mit Verdichtungsprodukten einen harten nicht kristallisierten harzartigen Stoff fand, legte diesen als wertlos bei Seite.

Zur Orientierung möchte ich zunächst kurz erklären, wie die harzartigen Körper entstanden, welche einige Jahre später das Interesse der Technik in so hohem Grade beanspruchten. Das Formaldehyd ist eine aus Methylalkohol $CH_3.OH$ durch Oxydation entstehende Verbindung CH_2OH, die durch die Fähigkeit ausgezeichnet ist, leicht polymerisiert (vervielfältigt) und kondensiert (verdichtet) zu werden. Das bekannte Polymerisationsprodukt des Formaldehyd CH_2O ist das Trioxymethylen 3 (CH_2O); die bekanntesten Kondensationsprodukte entstehen, wenn zwei oder mehrere Aldehydmoleküle durch Verbindung von Kohlenstoffatomen verkettet werden. Die Phenole leiten sich von den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Ersatz von Wasserstoff H durch Hydroxyl OH ab. Der einfachste Vertreter der Phenole ist die Karbolsäure C_6H_5OH, sie entstand aus dem Benzol C_6H_6 durch Ersatz eines Wasserstoffatomes durch die Hydroxylgruppe OH. Werden zwei oder mehrere Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen ersetzt, so entstehen zwei bezw. mehrwertige Phenole. Interessant ist nun die Tatsache, daß bei Einwirkung von Formaldehyd auf Phenol unter geeigneten Bedingungen eine sehr starke Reaktion eintritt, es bildet sich als Kondensationsprodukt das Sailgenin; letzteres wird durch Wasserentziehung leicht zerstört und geht dann in die harzartige Masse über, welche von Baeyer und Kleeberg fanden. Diese harzartigen Verdichtungsprodukte sind schon lange bekannt und als solche beschrieben worden. Ihre Verwendung als Kunstharz, speziell als Ersatz des teuren Schellack ist erst bedeutungsvoll geworden, nachdem Baekeland, Lebach und andere es ermöglichten, Produkte herzustellen, die eine technische Verwertung im hohen Grade zuließen.

Erhitzt man Phenole mit Formaldehyd längere Zeit unter Anwendung eines Ueberschusses von Phenol und einer sauren Kontaktsubstanz, so erhält man harzartige Massen. Kondensations- oder Verdichtungsprodukte, welche in vielen Eigenschaften an natürlich vorkommende Harze wie Schellack, Kopal, Bernstein und dergl. erinnern.* Nach den Untersuchungen Baekelands werden 15 Moleküle Phenol mit 14 Molekülen Formaldehyd unter Austritt von Wasser zu einem amorphen Harze verdichtet von der Zusammensetzung $C_{104}H_{92}O_{15}$.* Ein so atomreiches Molekül entzieht sich natürlich vollkommen unserer Vorstellung, seine Entstehung wird uns vielleicht verständlich, wenn wir uns daran erinnern, daß das Formaldehyd die Fähigkeit besitzt, sich zu polymerisieren und mit dem Phenol zu verdichten. Beachtenswert ist bei dieser Reaktion die Wirkung der Kontaktsubstanz, die wir kurz erläutern müssen. Die Kontaktsubstanz soll die Kondensation vermitteln, sie erleidet hierbei keine wesentlichen Veränderungen und wird nicht in die Reaktion hineingezogen; trotzdem ist sie von größter Bedeutung. Erhitzt man eine Mischung von Formaldehyd und Phenol lange Zeit auf höhere Temperatur, so erhält man keine harzartigen Produkte; die Polymerisations- und Kondensationsprozesse verlaufen ganz anders und es bilden sich mehr oder weniger schmierige Massen. Läßt man auf ein Phenol-Formaldehydgemisch Säuren einwirken in der Hitze, so erhält man als Endprodukt durchaus harzartige Produkte, die löslich und schmelzbar sind; die Säure bewirkt einmal die Polymerisation, d. h. das Zusammentreten mehrerer Moleküle zu einer Verbindung, sodann auch die Kondensation d. h. die Verdichtung der Reagentien. Benutzt man sehr geringe Säuremengen, so erfordert die Reaktion lange Zeit, verwendet man als Kontaktsubstanz große Mengen starker Salzsäure, so tritt die Reaktion explosionsartig ein und führt zu porösen, harten Massen. Technisch brauchbar waren alle diese Produkte nicht, trotzdem sie in manchen Eigenschaften an echte Harze erinnerten. Ein Umschwung kam, als im Jahre 1907 Baekeland und Lebach zeigten, daß als Kontaktsubstanzen sich auch Alkalien und Alkali abspaltende Verbindungen eignen, in erster Linie Pottasche (kohlensaures Kali), schweflig saures Natrium und Soda (kohlensaures Natrium). Der Vorgang bei Verwendung dieser Alkalien ist sehr interessant und zeigt uns deutlich die Wirkungsweise der Kontaktsubstanz. Nehmen wir z. B. einmal die Soda. Phenol und Formaldehyd wirken an sich nicht auf dieses Salz ein und erfahren daher keinerlei wahrnehmbare Veränderung; wird dagegen ein Phenol-Formaldehydgemisch mit wenig Soda erhitzt, so geht nach kurzer Zeit unter stürmischem Aufschäumen die Kohlensäure fort und das freie Alkali bewirkt die vollständige Polymerisation und Kondensation. Diese Tatsache benutzte Lebach, um aus den entstehenden löslichen Harzprodukten feste widerstandsfähige Harze zu erhalten, die eine weitgehende technische Verwertung gestatteten. Setzt man nach dem genannten Autor beispielsweise zu einem mit Hilfe von Alkali kondensierten, flüssigen Produkte etwas Salzsäure, so tritt unter Selbsterwärmung bald eine Verdickung der Masse ein und sie erstarrt nach kurzer Zeit zu einem gleichmäßigen, festen Harzblock. Das noch flüssige Produkt läßt sich in Formen gießen, dringt in die feinsten Vertiefungen ein und gibt daher nach dem Erstarren einen scharfen Guß bezw. Abdruck des Originals.

Die Bedeutung der Kontaktsubstanz geht aus diesen Mitteilungen zur Genüge hervor. Bevor ich aber dieses Kapitel abschließe, möchte ich noch der Formaldehyd-Kasein-Phenolharze gedenken. Das Kasein wird bekanntlich aus der Magermilch gewonnen und bildet zur Zeit einen Handelsartikel von weitwirtschaftlicher Bedeutung. In chemischer Beziehung ist es tierisches Eiweiß von amphoterer Reaktion. Infolgedessen löst es sich in Phenolen, die bald als Säure, bald als Base reagieren können unter Bildung von Phenol-Kasein. Diese Tatsache hat der Verfasser benutzt zur Herstellung von Lackprodukten nach einem Verfahren, das zur Zeit noch des patentamtlichen Schutzes harrt. Eine Lösung von Kasein in Phenol wird mit Formaldehyd unter Druck erhitzt. Es entstehen dann unter bestimmten Bedingungen spirituslösliche Harze. — Nach einem amerikanischen Patent wird eine Mischung von Phenol-Kasein mit Formaldehyd, Paraformaldehyd, Trioxymethylen (s. o.) oder ähnlichen Reagentien im Ueberschuß erhitzt, es findet ebenfalls eine Polymerisation und Kondensation statt. Die Reaktion geht aber sehr langsam von statten, das Endprodukt ist nach dem Erhitzen der Masse ein kopalartiges Harz, das nach Angabe des Erfinders technisch verwertet werden kann. Uns interessiert bei dem soeben skizzierten Verfahren zweierlei: zunächst können wir feststellen, daß das Kasein als Kontaktzubstanz wirkt, d. h. die Polymerisation und Kondensation vermittelt, sodann, daß das Kasein im Gegensatze zu den vorhergenannten Kontaktsubstanzen an der Reaktion selbst teilnimmt. Diese Tatsache erklärt sich wohl am leichtesten dadurch, daß der Käsestoff mit Formaldehyd reagiert unter Bildung harter, elastischer Massen. Wenn es schon bei den einfachen Formaldehyd-Phenolharzen gewagt ist, sich über die chemische Zusammensetzung zu äußern, so wird es geradezu unmöglich, wenn das Käseeiweiß als bildender Faktor hinzutritt.

Nachdem wir das Wesen und die Entstehung der Phenolkunstharze würdigten, wenden wir unsere Aufmerksamkeit der Technik zu und fassen zunächst die technische Gewinnung, also die Gewinnung unter Bezugnahme auf die Verwertung in das Auge, um dann der Verwertung in der Technik ein Schlußkapitel zu widmen. Die Anwendung der Phenolharze ist eine zweifache. Einmal kommen die löslichen Produkte für die Lackfabrikation in Betracht, sodann die unlöslichen, die sogenannten Resite für die Herstellung massiver Gegenstände. Selbstverständlich können wir nicht auf die zahlreichen Patente des In- und Auslandes eingehen, wir beschränken uns auf die Mitteilung einiger Verfahren, die auf die Bildung der Kunstharze ein Licht werfen. Fügt man zu einem Gemisch von Formalin und kristallisiertem Phenol verdünnte Säure als Kontaktmittel, so geht beim Erhitzen langsam eine teilweise Polymerisation und Kondensation vor sich und es entstehen nach längerer Zeit lösliche Schellackharze, d. h. Produkte, welche einen festen, glänzenden Lackanstrich ermöglichen. Dieses Verfahren wurde in Deutschland (D. R. P. 193136) und in Frankreich patentiert (Franz. Patent 384425). In die Praxis ist es wenig eingedrungen und hat dem entsprechend

keine wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Einen Fortschritt bedeutet die zuerst von Lebach gemachte Beobachtung, daß die rohe Karbolsäure, welche nach Angabe des Autors immer etwas Alkali enthält, das als Kontaktmittel wirkt, viel rascher zum Ziel führt und auch festere Lackharze liefert. Diese Beobachtung führte Lebach dann noch einen Schritt weiter, nämlich zu dem schon oben erwähnten Verfahren, auf mit Hilfe von Alkali kondensierte, noch flüssige Produkte Salzsäure einwirken zu lassen. Auf diese Weise gelang es ihm wirklich an Schellack erinnernde Lackharze zu erhalten. Harzartige, alkohollösliche Kondensationsprodukte werden nach dem D. R. P. 219728 auch in folgender Weise erhalten: 500 Teile Orthokresol ($CH_3C_6H_4OH$) werden in eine heiße Lösung von 25 Teilen Chlorammonium in 400 Teilen Formaldehyd eingetragen. Dieser Brei wird mehrere Stunden unter Durchleiten von Wasserdampf erhitzt, bis eine zähe, weiße Masse entstanden ist. Nach Abstellung des Dampfes wird dann noch solange im luftverdünnten Raume erhitzt, bis eine Probe zu einem klaren Harze erstarrt. Das Chlorammonium bildet in diesem Verfahren die Kontaktsubstanz bezw. das Kondensmittel. Als solche können, wie ich schon erwähnte, die verschiedensten Chemikalien, Säuren und Basen, sowie saure und basiche Salze Verwendung finden. Der Einfluß des Ammoniak und der Ammoniaksalze auf die Verdichtungsprozesse war Lebach und Baekeland schon vor der Ausgabe des soeben erwähnten Patentes bekannt. Die bislang genannten Verfahren zur Herstellung von Lackharzen haben alle den Nachteil, daß sie langwierig und infolgedessen wirtschaftlich unvorteilhaft sind. Nachdem durch zahlreiche Patentschriften und Erörterungen in der wissenschaftlichen Presse der chemische Verlauf der Vorgänge bekannt war, mußte der mechanischen Seite eine größere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Hier bahnbrechend gewirkt zu haben ist das Verdienst von Baekeland, dessen Arbeiten weiten Kreisen bekannt geworden sind. Er stellte die Bedeutung des Druckes fest für die Polymerisations- und Kondensationsvorgänge. Unter Anwendung von Hitze unter gleichzeitiger Anwendung eines höheren Atmosphärendruckes werden die jetzt im Handel verbreiteten Bakelitfirnisse hergestellt sowie auch die Bakelitharze.

„Wesentlich andere, ich möchte sagen höhere Anforderungen werden an die Resite, Bakelite und wie man sie sonst getauft hat, gestellt. Die Lackharze müssen löslich sein, einen glänzenden Lackanstrich geben, von den Resiten wird absolute Unlöslichkeit, Glanz, Härte und Homogenität verlangt. Ich beschränke mich darauf, drei technisch verwertbare Verfahren, die patentamtlich geschützt sind, zu erwähnen. Lebach stellt zunächst Lackharze, von ihm Resole genannt, her durch Erhitzen eines Phenol-Formaldehydgemisches mit Alkali als Kontaktsubstanz und läßt auf die fertig gebildeten Resole etwas Salzsäure einwirken; es entstehen dann Resite, die sich im noch flüssigem Zustande vorzüglich verarbeiten lassen.

Nach einem amerikanischen Patente, das ich gleichfalls nannte, läßt man in der Hitze auf ein Gemisch von Alkali Phenol und Kasein Formaldehyd einwirken. Als Endprodukt werden durchsichtige Massen erhalten, die noch heiß eine maschinelle Verarbeitung gestatten, nach dem Erstarren spröde und relativ hart sind.

Bei weitem das größte Interesse beansprucht das Verfahren Baekeland, auf das ich um seiner Bedeutung willen näher eingehen muß. Wie ich schon andeutete, fand Baekeland, daß man durch Anwendung von Druck die Reaktionen beschleunigen kann, er zeigte aber auch weiter, daß man durch einen der Spannung der entweichenden Dämpfe entgegenwirkenden Außendruck die Blasenbildung verhindern und homogene Massen von außerordentlicher Härte erzeugen kann. Die so erhaltenen Resite sind freilich noch immer viel zu teuer, um eine weitgehende wirtschaftliche industrielle Verwertung zu finden, sie kommen nur für Luxusgegenstände in Betracht. Die Weiterverarbeitung der Resitmassen ist infolge der Härte und Sprödigkeit nämlich so außerordentlich schwierig, daß hohe Unkosten entstehen.

Diesen Uebelstand hat man dadurch beseitigt, daß man den Massen schon während der Kondensation Füllmaterialien einverleibt. Als solche kommen nach einer Mitteilung von Baekeland vornehmlich pflanzliche Stoffe faseriger Struktur in Betracht. Die Resitmassen verlieren durch die Füllung nicht, sondern gewinnen ohne Einbuße der Härte ganz außerordentlich an Elastizität. Nach dem Bakelitverfahren sind Resinitmassen unter Anwendung von faserigem Füllmaterial hergestellt, welche die Festigkeit von Gußeisen bei erheblich höherer Elastizität besitzen.

Das Anwendungsgebiet der Kunstharze ist außerordentlich groß, weit größer als das irgend eines Naturharzes. Sie ermöglichen die Herstellung von Lack und Firnis für alle gewerblichen Zwecke. Da sie gegen äußere Einflüsse und chemische Reagentien außerordentlich widerstandsfähig sind, können sie als Oxydationsschutz weitgehende Verwendung in der Metalltechnik finden. Ihre schon durch die Bildung aus starken Desinfektionsmitteln erklärte desinfizierende Wirkung läßt sich in der Krankenhauspraxis verwerten zum Anstrich des gesamten Mobiliars. Da es von großer Bedeutung ist, daß die Lackanstriche eine starke, entwicklungshemmende Wirkung besitzen und sich mit starken Desinfektionsmitteln behandeln lassen, ist die Erfindung der Kunstharzlacke von weitgehender Bedeutung. Ferner eignen sie sich zum Imprägnieren von Naturholz. Es genügen ganz dünne Ueberzüge, so daß die Maserung nicht geschädigt wird.

In der Kunstlederindustrie geben die Phenol-Formaldehydkondensationsprodukte ein hervorragendes Zelluloid weit übertreffendes Bindemittel ab. Spaltlederabfälle, Filzstoffe, Hanffasern bilden das Füllmaterial, oder vielmehr den Grundstoff, der mit Hilfe der schnelltrocknenden Firnisse leicht zu einer elastischen, festen Masse verarbeitet wird.

Zur Herstellung von Farblacken wie zur Gewinnung von absolut wasserdichten Stoffen ist das Kunstharz, dessen Gewinnung wir kurz skizzierten, in gleicher Weise geeignet. Es dürfte kaum ein Gewerbe geben, für welches die Kunstharzindustrie nicht in Betracht käme. Um eine tote Zusammenstellung zu vermeiden, will ich über die Verwendung der Resite mich kurz äußern, obwohl hier sehr viel zu sagen wäre. Die heißen, plastischen Resitmassen Baekelands lassen sich in jede Form pressen und geben trotz des Füllmaterials alle Schärfen wieder. Auch die von Lebach hergestellten Kunstharze gestatten die interessanteste Verwendung, da sie sich in Formen gießen lassen, wobei die Masse in die feinsten Vertiefungen eindringt und nach dem Erhärten ein getreues Abbild des Originals gibt. Man hat so Klischees für Zeitungsdruck hergestellt; Schirmmacher und Kurzfabrikanten benutzen die Kunstharze und ebenso werden Luxusgegenstände aus diesem eigenartigen Material gefertigt. Selbst dem Zahnarzte und Zahntechniker leisten die Kondensationsprodukte wertvolle Dienste bei Brückenarbeiten und Reparaturen an Gaumenplatten.

Eine sehr angenehme und wertvolle Eigenschaft des Bakelitharzes ist die Hitze- und Feuerbeständigkeit. Die Bakelite, Resinite oder wie man sonst die Kondensationsprodukte benannt hat, brennen nicht, sondern verkohlen nur bei höherer Temperatur. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache, sowie der interessanten Erscheinung, daß die Harze vorzügliche Isolatoren sind, versteht man es ohne weitere Erklärungen, daß die Elektrotechnik sich die Kunstharze angeeignet hat. Die Arbeitsweise ist nach den letzten Erfolgen Baekelands durchaus rentabel, die Ueberführung der Lackharze (Resole) in unlösliche, harte Resite geht unter dem Druck der Presse bei etwa 200° in kürzester Zeit vor sich. Zur Herstellung großer Platten für Schalttafeln u. dgl. bedarf es nur 1—2 Stunden, also erheblich weniger als z. B für die Vulkanisierung von Kautschuk nötig ist.

In kurzer Zeit, man kann sagen in 15 Jahren, ist die neue Industrie entstanden. Trotz der hervorragenden Leistungen von heute stehen wir noch am Anfang, denn technisch verwertbare Produkte sind erst seit einigen Jahren auf dem Weltmarkt und wir dürfen hoffen, daß sich den vorhandenen Erfolgen neue anreihen.

Dr. Eberhard, Die Entwicklung der Industrie der Viskose auf Gebieten außerhalb der Kunstseiden-Industrie. (Vortrag, Dresden 18. III. 14). Der Vortragende, der selbst an der Entwicklung dieser Industrie bahnbrechend mitgearbeitet hat, besprach zunächst kurz die Geschichte und die Herstellung der Viskose. Schon in den 90er Jahren des vorigen Jahrhunderts knüpfte man große Hoffnungen an die offenbar vielseitige Verwendbarkeit der Viskose. Auf der Pariser Weltausstellung im Jahre 1900 wurden nicht nur Kunstseide und Viskose, sondern auch schon Folien und sehr schöne hornartige Massen daraus gezeigt. Während jedoch die fabrikatorische Herstellung der Kunstseide aus Viskose sehr schnell vervollkommnet wurde, kamen die frühzeitig begonnenen Versuche zur Herstellung anderer Artikel nicht recht vorwärts, wohl aus dem Grunde, weil die Ueberführung der an sich einfachen Methoden in den Großbetrieb ungeahnten Schwierigkeiten begegnete. Die Frage der Herstellung von Folien, Platten oder Stäben aus Zelluloid, Azetylzellulose oder ähnlichen Massen war längst gelöst, aber die in diesen Industrien zur Fabrikation benutzten Apparate und Verfahren versagten völlig bei Anwendung von Viskose. Die aus Viskose gewonnenen rohen Zellulosehydratfolien, Platten oder Stäbe enthalten außergewöhnlich viel Feuchtigkeit und haben daher die Eigenschaft, sich beim Trocknen sehr stark zusammenzuziehen. Bei nicht ganz gleichförmiger Trocknung werden die Produkte völlig unbrauchbar und lassen sich auch nicht, etwa wie z. B. Zelluloidwaren, durch Kalandrieren oder Pressen glatt walzen oder gerade pressen. Erst die Erfindung besonders dem Zweck angepaßter Trocknungsverfahren für Folien durch E. Brandenberger in Thaon les Vosges und für größere Massenstücke durch O. Eberhard in Heidenau brachte die Möglichkeit fabrikmäßiger Herstellung handelsfähiger Waren. Die Zellulosehydratfolien werden in Thaon les Vosges unter dem Namen Zelluloseglashaut „Zellophane", die festen Massen in der chemischen Fabrik Heidenau G. m. b. H in Heidenau unter dem Namen „Monit" hergestellt. Die Zellulosehaut dient zum Einschlagen von Nahrungsmitteln, Parfümerien, zum Verschließen von Konservendosen, als Ersatz für Guttaperchafolie, als ungefährlicher Ersatz für Zelluloid, als Ueberzug für Metallpapier, für Tapeten usw. Das „Monit" dient als Ersatz für Horn, Zelluloid usw., insbesondere für allerlei Drehereiarbeiten. Nachdem es einmal gelungen war, Folien aus Zellulosehydrat herzustellen, gelang es auch bald, durchbrochene Folien in endlosen Bändern zu erzeugen. So werden jetzt aus Zellulosehydrat die feinsten Imitationen für Tülle gegossen, indem die Viskoselösung auf einen gravierten Zylinder gebracht und der Ueberschuß dann abgestrichen wird; darauf taucht die Walze in ein Fällbad, wo das koagulierte Band abgehoben wird, dasselbe wird dann noch durch Wasch- und Reinigungsbäder geleitet und dann getrocknet. Als letztes interessantes Produkt aus Viskose sind Kapseln zu erwähnen, die einem nassen Hauthütchen gleichen. Diese haben die Eigenschaft, auf einen Flaschenhals lose aufgesetzt, beim Eintrocknen sich so weit zusammenzuziehen, daß ein vollkommen glatter alkohol-, öl- und geruchsdichter Verschluß erzielt wird. (Zeitschr. angew. Chemie).

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

29 b. F. 37 939. Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichen oder künstlichen Kautschukarten. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln. — 31. XII. 13.

39 b. R. 39 587. Verfahren zur Herstellung eines Produkts mit den Eigenarten des vulkanisierten Kautschuks; Zus. z. Pat. 262707 — Dr. Otto Röhm, Darmstadt. — 2. I. 14.

3 e. J. 15 300. Aus unelastischer Matrize und Patrize bestehende Preßform zur Herstellung künstlicher Blüten aus Papier o. dgl. — Olbernhauer Wachsblumenfabrik Otwin Jehmlich, Olbernhau i. Sa. — 20. XII. 12.

8 k. L. 40 750. Verfahren zur Behandlung von Tuchen, insbesondere festgewebten Tuchen, zur Erhöhung ihrer Elastizität unter Verwendung von Bisulfiten. — Ernst C. Lehmann, Guben. — 6. XI. 13.

22 g. B. 74 743. Herstellung eines zelluloidhaltigen Ueberzuges auf Metallen und auf Gegenständen aus animalischer und vegetabilischer Faser. — John Brady Bell und Henri Vollin, Grenoble, Frankr. — 17. XI. 13. (Frankreich 6. VI. 13 bezw. 11. XI. 13.)

22 i. B. 72 193. Verfahren zur Herstellung von Leim durch Behandlung von Knochen mit gasförmiger schwefliger Säure und darauffolgendes Entfetten und Entleimen. — Richard Berliner, Moskau. — 7. VI. 13.

39 b. B. 74 905. Verfahren zur Darstellung zelluloidähnlicher Massen. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 28. XI. 13.

8 l. L. 36 059. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Sohlenleder. — Oscar Lindner, Nürnberg. — 15. II. 13.

12 o. B. 63 275. Verfahren zur Darstellung von Isopren. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 27. V. 11.

29 b. B. 65 360. Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung von Azidylderivaten der Zellulose und ihr nahestehender Umwandlungsprodukte. — Henno Borzykowski, Charlottenburg. — 30. XI. 11.

39b. C. 24 066. Verfahren zur Abscheidung des Kautschuks, der Guttapercha oder Balata u. dgl. aus den diese Gummiarten führenden Milchsäften; Zus. z. Pat. 259 253. — Dr. Heinrich Colloseus, Berlin. — 12. XI. 13.

39 b. St. 18 033. Verfahren zur Herstellung elastischer oder plastischer Massen aus Glyzeringelatine u. dgl.; Zus. z. Anm. St. 15 105. — Julius Stockhausen, Krefeld. — 20. XII. 12.

Erteilungen:

22h. 276 196. Einrichtung zum Verflüssigen von Pech, Asphalt, Harz. — Carl Fohr, München und Emil Kleinschmidt, Frankfurt a. M. — 14. II. 14.

20a. 276082. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seidenfäden mit Hilfe von feinen Düsen oder Löchern. — Rudolf Mewes, Berlin. — 13. XI. 09.

29b. 276013. Verfahren zum Erzielen haltbarer weißer Färbung an aus primärer Azetylzellulose-Lösung ausgefällten Gebilden. — Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. — 14. XI. 12.

22g. 277 604. Verfahren zur Herstellung von Imprägnierungs-, Farbenbinde-, Anstrich- und Anstrichzusatzmitteln. — Dr. Rudolf Eberhard, München. — 3. XII. 12.

38h. 276211. Verfahren zum Entsäften und Konservieren des Holzes unter aufeinanderfolgender Anwendung von Dampf und Vakuum. — Otto Toepfer, Magdeburg. 12. IX. 13.

8 l. 276619. Verfahren zum Imprägnieren von Faserstoffen aller Art; Zus. z. Pat. 273652. — Anhydrat-Leder-Werke A.-G., Hersfeld, Hessen-Nassau. — 24. VI. 13.

22h. 276430. Verfahren zur Herstellung eines Leinölfirnisersatzes; Zus. z. Pat. 272465. — Fa. Ernst Ferd. Waentig, Großenhain i. Sa. — 28. II. 13.

22i. 276661. Zelluloidlösung als Klebemittel. — „Ago" Lederkitt-Industrie-Gesellschaft m. b. H., Triest. — 16. II. 12.

39b. 276363. Verfahren zur Herstellung fester elastischer Massen. — Dr. Walter Meusel, Berlin. — 25. VI. 13.

39b. 276678. Verfahren zur Trennung des vollwertigen Kautschuks von kautschukartigen Nebenprodukten mit niedrigerem Molekulargewicht bei der Synthese des Kautschuks. — Arthur Heinemann, London. — 6. VIII. 13. (12. VIII. 12).

28h. 276799. Verfahren zur Behandlung von Kork unter Erhitzung; Zus. z. Pat. 267733. — Grünzweig & Hartmann, G. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh. — 11. XII. 08.

39b. 276775. Verfahren zur Darstellung von dem vulkanisierten Kautschuk ähnlichen Produkten. — Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen. — 16. IV. 13.

22h. 277 605. Verfahren zur Herstellung von Lacken und Firnissen aus Paracumaron und Parainden. — Rudolf Lender, Neubabelsberg. — 8. II. 13

39b. 277 505. Verfahren zur Trennung des vulkanisierten Kautschuks von Gewebe- und Metalleinlagen. — Jules Frydmane, Paris. — 27. VII. 13.

39b. 277 529. Verfahren zur Erzielung langdauernder Weichheit und Geschmeidigkeit geformter Gebilde aus Zelluloseazetat. — Internationale Zelluloseester G. m. b. H., Sydowsaue bei Stettin. — 1. IV. 09.

39b. 277 549. Verfahren zur Herstellung von Gummimischungen mit oder ohne Verwendung von Füllstoffen. — Condenaite Company of America, Glen Ridge, New Jersey, V. St. A. — 19. IV. 13.

80b. 277 638. Verfahren und Form zur Herstellung von Korkisoliersteinen aus Kork und Pech o. dgl. — Grünzweig & Hartmann G. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh. — 1. V. 12. (18. V. 11.)

Gebrauchsmuster.

42g. 606980. Schallplattenmasse mit Zusatz von beliebigen Farbstoffen zwecks Herstellung farbig erscheinender Schallplatten. — Langbein-Pfanhauser-Werke Akt.-Ges., Leipzig-Sellerhausen. — 27. V. 14.

42k. 607166. Maschine zur Prüfung der Elastizität, Zähigkeit und Reißfestigkeit elastischer Massen, insbesondere von Buchdruckwalzenmassen. — Dr. Georg Nicolaus, Leipzig, Reitzenhainerstr., und Paul Sauer, Berliner Buchdruckwalzen-Gießanstalt und Walzenmasse-Fabrik, Berlin. — 5. V. 14.

30b. 607960 Geruch- und geschmackloses Zelluloidgebiß mit gestanzter Platte und angepreßten Zähnen nach besonderem Verfahren. — Eduard Eichhorn und Hermann Futterknecht, Köln. — 18. V. 14.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pilniksu i. B.), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Spandau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Frankfurt a. M.), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. August 1914	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.-, Ausl. M. 22.-, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redakt. an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bez. sow. für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heyse-Str. 26.	4. Jahrgang Nr. 16

Die Herstellung von plastischen Massen aus Kasein.

Zusammengestellt von Dr. S. Haleo.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
Hans Stephan in Berlin	D. R.-Patent Nr. 240 249 (24. IX. 09)	Eine Alkalikaseinatlösung wird auf eine Unterlage aufgebracht, die nach dem Erstarren entstandene Platte kurze Zeit in eine Lösung von Erdalkalisalzen und Formaldehyd eingetaucht, dann getrocknet und nach dem Trocknen die Umsetzung in das Erdalkalikaseinat und die Härtung zu Ende geführt = Platten aus Kaseinmassen.
Klaas Peter Boerma in Wandsbeck b. Hamburg. Dr. Amandus Hartels in Harburg a. E.	D. R.-Patent Nr. 241 887 (16. I. 10) Oesterr. Patent Nr. 53 146 und Nr. 54 240 Franz. Patent Nr. 420 543 und Zusätze Nr. 13 733 und Nr. 14 089 Britisches Patent Nr. 21 750/1910 und 8318/1911	Pulverförmiges Kasein wird mit wenig Wasser (etwa 20 bis 42 Teile Gesamtgehalt an Wasser in 100 Teilen der pulverförmigen Mischung von Kasein und Wasser) unter gleichzeitiger Anwendung von Druck und Wärme zu einer vollständig gleichmäßigen Masse verknetet und zu Platten, Stäben und Formstücken gepreßt. Eventuell wird beim Verkneten ein Lösemittel zugesetzt.
Franz Lebrell in Villeurbanne, Rhône, und Raoul Desgorge in Lyon	D. R.-Patent Nr. 240 584 (12. XII. 09) Oesterr. Patent Nr. 46 988 Britisch. Patent Nr. 2027/1910 Amerik. Patent Nr. 1 023 022 und 1 021 814	Kasein wird mit geringen Mengen Azeton, seinen Homologen oder Derivaten eventl. unter Druck erhitzt = Plastische Masse.
Hollandsche Proteine-Maatschappij in Amsterdam	D. R.-Patent Nr. 248 484 (30. VIII. 10) Oesterr. Patent Nr. 55 519	Albuminate werden mit einem Kohlehydrat, wie Stärke oder Zellulosehydrat, in Gegenwart von Alkali mit oder ohne Füllmaterial so lange geknetet, bis eine feste, zähe Masse entstanden ist, worauf diese Masse getrocknet und unter starkem Druck in Formen gepreßt wird = Plastische Massen.
Leonhard Erasmus in Riga-Thorensburg, Rußland	D. R.-Patent Nr. 257 814 (26. X. 09) Oesterr. Patent Nr. 50 653	Ungefähr 60 Prozent und mehr Wasser enthaltender Quark wird ohne Hinzufügen von weiterem Wasser solange erhitzt, bis er den im ersten Stadium der Erwärmung erreichten klebrigen und zähen Zustand überwunden und das Aussehen einer körnigen Grütze angenommen hat, worauf man das erhaltene Produkt preßt, mit Formaldehyd behandelt und trocknet = Plastische Masse.
Franz Lebrell in Villeurbanne, Rhône, und Raoul Desgorge in Lyon	D. R.-Patent Nr. 263 027 (16. XII. 11) Franz. Patent Nr. 435 239 Zusatzpatent Nr. 16 515 Britisch. Patent Nr. 28 306/1911 Schweiz. Patent Nr. 60 787	Das aus Milch abgeschiedene Kasein unterwirft man einer freiwillig sich vollziehenden oder künstlich hervorgerufenen Fermentation = Kasein für plastische Massen.
Hans Stephan in Berlin	D. R.-Patent Nr. 264 567 (11. IX. 12) Zusatz zum Patent Nr. 240 249	Um ringförmige Maserungen oder Musterungen auf Gegenständen aus Kaseinmassen zu erzielen, läßt man die verschieden gefärbten Lösungen von Alkalikaseinaten nacheinander in wechselnder Folge in das Fällbad einfließen oder auf eine Unterlage auflaufen.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
Hollandsche Proteine-Maatschappij in Amsterdam	D. R.-Patent Nr. 270 272 (3. V. 12) Schweiz. Patent Nr. 58 926 Französ. Patent Nr. 457 130	Eiweißstoffe werden mit Oxyzellulose vermengt, diese Stoffe mit Ammoniak in die plastische Form übergeführt und die daraus, eventl. nach Verdünnung mit Wasser und nach Fällung mit Säure geformten Gebilde werden getrocknet und nach dem Trocknen gehärtet = Plastische Masse für geformte Gebilde.
Hans Schwarzberg in Berlin	Oesterr. Patent Nr. 47 674 (D. R.-Patent Nr. 225 259)	Gemische von Kasein, Stärke, Gelatine, Glyzerin, Paraffin und α-Naphtholsulfosäure werden durch Walzen gepreßt = hornartige Masse.
Rütgerswerke, A.-G., Berlin	Oesterr. Patent Nr. 52 507	Zerkleinerte Kasein- oder Harzmassen werden in die Form poröser Gegenstände gebracht, diese mit einer Zeichnung versehen, gehärtet und fertiggestellt.
Willibald Seitz in Wrochowitz bei Prag	Oesterr. Patent Nr. 56 952	Hornartige Massen aus Galalith oder dgl. werden unter Verwendung von gegebenenfalls verschiedenfarbigen Zwischenschichten aus Papier oder ähnlichen Stoffen oder aus Zelluloid untereinander oder mit Perlmutter vermittels Klebstoffen vereinigt.
Gottfried Dießer in Zürich-Wollishofen (Schweiz)	Schweiz. Patent Nr. 61 423 Britisch. Patent 16 615/1912	Zur Erhöhung der Elastizität der aus Lösungen von Albumin in Ameisensäure erhältlichen Körper wird den Lösungen Formaldehyd zugesetzt.
Gottfried Dießer in Zürich-Wollishofen (Schweiz)	Schweiz. Patent Nr. 62 592	Man läßt eine ameisensaure Albuminlösung, Phenol und Formaldehyd auf einander einwirken = plastische Masse.
Jan G. Jürgens und Hermann Timpe	Franz. Patent Nr 420 164 Britisch. Patent Nr. 25 400/1910	Albuminate werden mit Stärke oder Zellulosehydrat unter alkalischer Reaktion gemischt und geknetet = plastische Masse.
Soc. an. Française de Chimie Industrielle	Franz. Patent Nr. 425 204	Man mischt eine Eiweißsubstanz in alkalischer oder anderer Lösung mit einem Farbstoff, Konservierungsmittel oder öligem Stoffe und behandelt die erhaltene Paste mit Formaldehyd = Plastische Masse.
Société Comoy-Vincent	Franz. Patent Nr. 432 970	Man unterwirft zwei oder mehr übereinander gelegte Platten aus Horn oder Galalith unter Erhitzen einem Druck = Hornmasse.
Kurt Albert und Ludwig Berend	Franz. Patent Nr. 436 720	Man kondensiert Phenol mit Kasein und Formaldehyd = harzartige Masse.
Albert Duprat	Franz. Patent Nr. 440 348 Amerik. Patent Nr. 1 040 850	Man verbindet Holzschnitzel mit heißem Kaseinleim und formt daraus Fourniere = Kunstholz.
Franz Thomas	Franz. Patent Nr. 450 635	Man läßt Alkalikaseinate auf die Oberfläche einer Formaldehydlösung und von Salzlösungen auffließen.
„Hollandsche Zijde Mij"	Franz. Patent Nr. 431 052	Man zersetzt die Eiweißstoffe der Milch mit Pyrophosphat und führt die restierende Lösung in eine plastische Masse über.
Victor Schulze in Riga	Britisch. Patent Nr. 13 601/1909	Man mischt Milchquark mit kaltem Wasser und eventl. Farbstoff, hält dann die Masse auf 100° C. unter Umrühren 5—10 Minuten lang und preßt den so erhaltenen Brei in erhitzte Formen = Plastische Masse.
Byron B. Goldsmith in New-York	Amerik. Patent Nr. 1 027 121	Man mischt den Eiweißstoff zunächst mit einem Härtemittel (Formaldehyd) und dann mit β-Naphthol = Plastische Masse.
Byron B. Goldsmith in New-York	Amerik. Patent Nr. 1 027 122	Man mischt den Eiweißstoff mit einem Härtemittel (Formaldehyd), dann mit β-Naphthol, erhitzt und preßt = Plastische Masse.
Robert Warwick in Bolton (Engl.)	Amerik. Patent Nr. 1 044 956	Man mischt innig ein Bindemittel, Glyzerin, ein gepulvertes inertes Material, Kasein, ein Kaseinlösungsmittel und einen öligen, weich machenden Stoff = Masse zum Ueberziehen der Walzen von Textilmaschinen.
Ferdinand Gerhard Wiechmann in New-York	Amerik. Patent Nr. 1 061 346	Man unterwirft einen Eiweißstoff zuerst der Einwirkung eines Lösungsmittels, dann derjenigen von Formaldehyd, eventuell unter Phenolzusatz = Plastische Masse.

Ueber Nitrierung von Baumwolle.

Von Chemiker Hans Stocker in Würzburg. (Schluß.)

Tabelle C I.

Versuchsdauer: 2 Stunden (b. 25° C.)

25 g trockene Baumwolle
1000 g H_2SO_4 95%
HNO₃ 70%

H_2SO_4 = 1,838 sp. Gew. (b. 22° C.)
HNO_3 = 1,410 sp. Gew. (b. 21° C.)
HNO_3 enthält 0,65% N_2O_4

Menge 70% HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an H_2O	Trockenausbeute an Nitrosellulose	Stickstoffgehalt d. Nitrozellulose	Löslichkeit in Aether-Alkohol (1 : 1)	Löslichkeit in Azeton	Reduktionskraft des Filtrates gegen ammoniak. Ag-Lösung
1×27,77 = 27,77 g	1,89	5,67	—	—	—	—	1
2×27,77 = 55,54 „	3,68	6,31	—	—	—	—	
3×27,77 = 93,31 „	5,38	6,92	—	—	—	—	sehr stark
4×27,77 = 111,08 „	6,99	7,49	21,4 g	4 %		—	
5×27,77 = 138,85 „	8,53	8,04	27,9 „	6,17 „		5	5
6×27,77 = 166,62 „	9,99	8,57	34,1 „	8,82 „			6
7×27,77 = 194,39 „	11,39	9,07	37,7 „	10,67 „		zunehmend	
8×27,77 = 222,16 „	12,72	9,54	40,5 „	11,77 „			
9×27,77 = 249,93 „	13,99	10	42,9 „	12,6 „		9	stark, aber
10×27,77 = 277,70 „	15,21	10,43	43,1 „	12,6 „	Löslichkeit gering, gegen Ende etwas mehr löslich	10	immer mehr abnehmend
11×27,77 = 305,47 „	16,38	10,84	43,6 „	12,92 „			
12×27,77 = 333,24 „	17,49	11,24	44,4 „**	12,90 „			
13×27,77 = 361,01 „	18,56	11,63	43,4 „	12,75 „			
14×27,77 = 388,78 „	19,59	11,99	44,4 „	12,92 „			14
15×27,77 = 416,55 „	20,58	12,35	44,2 „	12,93 „		klar löslich	15 schwach
16×27,77 = 444,32 „	21,53	12,68	44,4 „	12,83 „			16 „
17×27,77 = 472,09 „	22,44	13,01	4?,7 „	12,83 „			17
18×27,77 = 499,86 „	23,33	13,33	42,5 „	12,78 „			sehr schwach
19×27,77 = 527,63 „	24,18	13.63	41,2 „	12,75 „			
20×27,77 = 555,40 „	25	13,92	40,8 „***	12,60 „			

Anmerkung: 1—3 Bildung von Zelluloseschwefelsäure.
** 3,007 g 24 Std. digeriert mit 200 ccm Aetheralkohol (3 : 1) **Verlust 0,057 g = 1,9%.** *** 3,007 g ebenso behandelt **Verlust 0,066 g = 2,2%.** Stickstoffgehalt für 12** **ungelöstes** 12,73%. Stickstoffgehalt für 20*** **ungelöstes** 12,52%.
9—20 löslich in Amylazetat, Essigäther, etwas löslich in Eisessig, unlöslich in Aetheralkohol (1 : 1), Chloroform, Aethylalkohol, Methylalkohol

Tabelle C II.

Versuchsdauer: 4 Stunden (b. 25° C.)

25 g trockene Baumwolle
1000 g H_2SO_4 95%
HNO₃ 70%

H_2SO_4 = 1,838 sp. Gew. (b. 22° C.)
HNO_3 = 1.417 sp. Gew. (b. 22° C.)
HNO_3 enthält 0,78% N_2O_4

Menge 70% HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an H_2O	Trockenausbeute an Nitrozellulose	Stickstoffgehalt d. Nitrosellulose	Löslichkeit in Aetheralkohol (1 : 1)	Löslichkeit in Azeton	Reduktionskraft des Filtrates gegen ammoniak. Silberlösung
1×27,77 = 27,77 g	1.89	5,67	—	—	—	—	1
2×27,77 = 55,54 „	3,68	6,31	—	—	—	—	sehr stark
3×27,77 = 93,31 „	5,38	6,92	—	—	—	—	3
4×27,77 = 111,08 „	6,99	7,49	19,8 g	4,9 %		4	4 stark
5×27,77 = 138,85 „	8,53	8,04	29 „	7,2 „		zunehmend	5
6×27,77 = 166,62 „	9,99	8,57	35 „	9,15 „		6	6 schwach
7×27,77 = 194,39 „	11,39	9,07	38,4 „	10,97 „		7	7
8×27,77 = 222.16 „	12,72	9,54	42 „	12,32 „		fast klar	8
9×27,77 = 249.93 „	13,99	10	42,2 „	12,68 „		9	
10×27,77 = 277.70 „	15,21	10,43	43 „	12,82 „	anfangs gering, gegen Ende merklich löslich	10	
11×27,77 = 305,47 „	16,38	10,84	42,8 „	12,76 „			
12×27,77 = 333,24 „	17,49	11,24	43,8 „	12,84 „			
13×27,77 = 361,01 „	18,56	11,63	44,6 „	12,83 „			sehr schwach
14×27,77 = 388,78 „	19.59	11,99	44 „	12,82 „		klar löslich	
15×27,77 = 416,55 „	20.58	12,35	44,1 „	12,87 „			
16×27,77 = 444,32 „	21,53	12,68	44 „	12,80 „			
17×27,77 = 472,09 „	22,44	13,01	44 „	12,75 „			
18×27,77 = 499,86 „	23,33	13,33	43,8 „	12,60 „			
19×27,77 = 527,63 „	24,18	13.63	43,8 „	12,60 „			
20×27,77 = 555,40 „	25	13,92	43,6 „	12,40 „			

Anmerkung: 1—3 Bildung von Zelluloseschwefelsäure; 10—20 löslich in Amylazetat, Essigäther; etwas löslich in Eisessig; unlöslich in Aethylalkohol, Methylalkohol, Chloroform; ab 18 mit Methylalkohol geringe Löslichkeit.

Tabelle C III.

Versuchsdauer: 8 Stunden (b. 25° C.)

25 g trockene Baumwolle
1000 g H_2SO_4 95%
HNO_3 70%

H_2SO_4 = 1,838 sp. Gew. (b. 22° C.)
HNO_3 = 1,418 sp. Gew. (b. 20° C.)
HNO_3 enthält 0,72% N_2O_4

Menge 70% HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an H_2O	Trockenausbeute an Nitrozellulose	Stickstoffgehalt d. Nitrozellulose	Löslichkeit in Aetheralkohol (1 : 1)	Löslichkeit in Azeton	Reduktionskraft des Filtrates gegen ammoniak. Silberlösung
1×17,77 = 27,77 g	1,89	5,67	—	—			1–4 sehr stark
2×27,77 = 55,54 »	3,68	6,31	—	—			
3×27,77 = 93,31 »	5,38	6,92	—	—			
4×27,77 = 111,08 »	6,99	7,49	—	—			
5×27,77 = 138,85 »	8,53	8,04	29,8 g	8,57 %	(5–20) anfangs fast unlöslich, gegen Ende etwas mehr löslich	5–8 zunehmend	5 stark
6×27,77 = 166,62 »	9,99	8,57	36,6 »	10,53 »			6 schwach
7×27,77 = 194,39 »	11,39	9,07	39,8 »	11,96 »			7–20 sehr schwach
8×27,77 = 222,16 »	12,72	9,54	41,6 »	12,66 »			
9×27,77 = 249,93 »	13,99	10	42,3 »	12,90 »		9 fast klar	
10×27,77 = 277,70 »	15,21	10,43	42,4 »	12,85 »		10–20 klar löslich	
11×27,77 = 305,47 »	16,38	10,84	43 »	12,95 »			
12×27,77 = 333,24 »	17,49	11,24	42,8 » **	12,80 »			
13×27,77 = 361,01 »	18,56	11,63	42,5 »	12,99 »			
14×27,77 = 388,78 »	19,59	11,99	41,5 »	12,96 »			
15×27,77 = 416,55 »	20,58	12,35	41,7 »	12,93 »			
16×27,77 = 444,32 »	21,53	12,68	41,7 »	12,84 »			
17×27,77 = 472,09 »	22,44	13,01	41,5 »	12,86 »			
18×27,77 = 499,86 »	23,33	13,33	41,7 »	12,83 »			
19×27,77 = 527,63 »	24,18	13,63	41,1 »	12,80 »			
20×27,77 = 555,40 »	25	13,92	41 » ***	12,60 »			

Anmerkung: 1—3 Bildung von Zelluloseschwefelsäure. 6—20 löslich in Amylazetat und Essigäther. 15—20 etwas löslich in Methylalkohol und Eisessig. 6—20 unlöslich in Chloroform und Aethylalkohol.

** 3 g Baumwolle digeriert 24 Std. mit Aetheralkohol (1 : 1), **Verlust 0,064 g = 2,1 %**. Stickstoffgehalt des Ungelösten = **12,50 %**.

*** 3 g Baumwolle ebenso behandelt **Verlust 0,574 g = 19,1 %**. Stickstoffgehalt des Ungelösten = **12,52 %**.

Tabelle C IV.

Versuchsdauer 11—15 2 Stunden, » 16—20 1 Stunde (bei 0—5° C.
Materialien und spez. Gew. wie bei C III.

Menge 70% HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an H_2O	Trockenausbeute an Nitrozellulose	Stickstoffgehalt d. Nitrozellulose	Löslichkeit in Aetheralkohol (1 : 1)	Löslichkeit in Azeton	Bemerkungen
11×27,77 = 305,47 g	16,38	10,84	41,6 g	12,05 %	(11–20) anfangs gering, gegen Ende mehr löslich	11	11—20 lösl in Amylazetat u. Essigäther.
12×27,77 = 333,24 »	17,49	11,24	43,5 »	12,54 »		12	18—20 etwas löslich in Eisessig u. Methylalkohol.
13×27,77 = 361,01 »	18,56	11,63	43,7 »	12,82 »		13	11—20 unlöslich in Aethylalkohol und Chloroform.
14×27,77 = 388,78 »	19,59	11,99	43,1 »	13 »		14–16 klar löslich	
15×27,77 = 416,55 »	20,58	12,35	43,6 »	13,10 »			
16×27,77 = 444,32 »	21,53	12,68	42 »	12,75 »			
17×27,77 = 472,09 »	22,44	13,01	42,8 »	12,90 »		17	
18×27,77 = 499,86 »	23,33	13,33	42,2 »	12,70 »		18–20 klar löslich	
19×27,77 = 527,63 »	24,18	13,63	42,2 »	12,75 »			
20×27,77 = 555,40 »	25	13,92	41,7 »	12,60 »			

Tabelle D I.

Versuchsdauer: 2 Stunden (b. 25° C.)

25 g trockene Baumwolle
1000 g H_2SO_4 90%
HNO_3 60%

H_2SO_4 = 1,838 sp. Gew. (b. 22° C.)
HNO_3 = 1,373 sp. Gew. (b. 19° C.)
HNO_3 enthält 0,45% N_2O_4

Menge 60% HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an H_2O	Trockenausbeute an Nitrozellulose	Stickstoffgehalt d. Nitrozellulose	Löslichkeit in Aetheralkohol (1 : 1)	Löslichkeit in Azeton	Reduktionskraft des Filtrates gegen ammoniak. Silberlösung
1×32,6= 32,6 g	1,88	6,11		—		1—9 zunehmend löslich,	1—3 sehr stark,
2×32,6= 65,2 »	3,65	7,16		—		10 fast klar löslich,	4 stark,
3×32,6= 97,8 »	5,31	8,15	breiig, schleimig	—		11—20 klar löslich	5—10 abnehmend
4×32,6=130,4 »	6,87	9,08	27 g	5,9 %			11—20 schwach
5×32,6=163,0 »	8,35	9,95	34,1 »	8,3 »	(5–9) unvollständig löslich		
6×32,6=195,6 »	9,75	10,78	38,5 »	10,3 »			
7×32,6=228,2 »	11,07	11,57	40,3 »	11,32 »			
8×32,6=260,8 »	12,33	12,31	41,9 »	12,09 »			
9×32,6=293,4 »	13,52	13,02	42,4 »	12,04 »	9		
10×32,6=326,0 »	14,66	13,69	42,2 »	12,5 »	10–12 teils leicht, teils schwer löslich		
11×32,6=358,6 »	15,73	14,33	41,5 »	12,4 »			
12×32,6=391,2 »	16,76	14,94	42 »	12,25 »			
13×32,6=423,8 »	17,74	15,52	41,3 »	12,10 »	13–20 rasch löslich dicke, klare Flüssigkeit		
14×32,6=456,4 »	18,68	16,08	41,2 »	11,95 »			
15×32,6=489,0 »	19,58	16,61	40,2 »	11,08 »			
16×32,6=521,6 »	20,44	17,12	40,7 »	11,19 »			
17×32,6=554,2 »	21,26	17,61	40,2 »	10,90 »			
18×32,6=586,8 »	22,05	18,08	40 »	11,08 »			
19×32,6=619,4 »	22,80	18,52	39,6 »	10,70 »			
20×32,6=652,0 »	23,53	18,95	39,2 »	10,70 »			

Anmerkung: 1—3 Bildung von Zelluloseschwefelsäure. 11—13 klar löslich in Methylalkohol. 15—20 klar löslich in Aethylalkohol. 5—20 löslich in Amylazetat, Eisessig, Essigäther. Chloroform löst nicht.

Tabelle D Ib.**

Versuchsdauer: 2 Stunden (b. 25° C.)

25 g trockene Baumwolle
1000 g H_2SO_4 95%
HNO_3 60%

H_2SO_4 = 1,838 sp. Gew. (b. 16° C.)
HNO_3 = 1,381 sp. Gew (b. 15° C.)
HNO_3 enthält 0,47% N_2O_4

Menge 60% HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an HNO_3	an H_2O	Trockenausbeute an Nitrozellulose	Stickstoffgehalt der Nitrozellulose	Löslichkeit in Aetheralkohol (1 : 1)	Löslichkeit in Azeton	Reduktionskraft des Filtrates gegen ammoniak. Silberlösung
18×32,6=586,8 g	22,05	18,08	41,3 g	11,8 %	klar löslich	klar löslich	18—22 schwach
19×32,6=619,4 „	22,80	18,52	40,5 „	11,7 „			
20×32,6=652 „	23,53	18,95	39,3 „	11,4 „			
21×32,6=684,6 „	24,23	19,37	38,7 „	11,2 „			
22×32,6=717,2 „	24,90	19,77	38,6 „	11,1 „			

18—22 löslich in Amylasetat, Essigäther, Eisessig, Methylalkohol. In Aethylalkohol ist 19 unvollständig, 20 fast klar, 21 u. 22 klar löslich (Neigung zu Gallertbildung).

** Diese Versuche wurden hier wiederholt, weil die Versuche 15—20 in D Ia. abnorm niedrige Stickstoffzahlen zeigten. (Vgl. **D IV** und **Ausbeute D I.**)

Tabelle D II.

Versuchsdauer: 4 Stunden (b. 25° C.)

25 g trockene Baumwolle
1000 g H_2SO_4 90%
HNO_3 60%

H_2SO_4 = 1,838 sp. Gew. (b. 22° C.)
HNO_3 = 1,373 sp. Gew. (b. 19° C.)
HNO_3 enthält 0,45% N_2O_4

Menge 60% HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an HNO_3	an H_2O	Trockenausbeute an Nitrozellulose	Stickstoffgehalt der Nitrozellulose	Löslichkeit in Aetheralkohol (1 : 1)	Löslichkeit in Azeton	Reduktionskraft der ammoniak. Ag.-Lösung
10×32,6=326 g	14,66	13,69	43 g	12,5 %	10—12: Gemenge leicht u. schwer lösl. Produkte	10—20: klar löslich	10 u. 11 etwas stärker
11×32,6=358,6 „	15,73	14,33	42,8 „	12,75 „			12—20 schwach
12×32,6=391,2 „	16,76	14,94	42,2 „	12,57 „			
13×32,6=423,8 „	17,74	15,52	42 „	12,40 „	13—20: rasch löslich, dicke, klare Flüssigkeit		
14×32,6=456,4 „	18,68	16,08	41,5 „	12,40 „			
15×32,6=489 „	19,58	16,61	40,9 „	12,10 „			
16×32,6=521,6 „	20,44	17,12	40 „	11,90 „			
17×32,6=554,2 „	21,26	17,61	40,3 „	11,77 „			
18×32,6=586,8 „	22,05	18,08	38,6 „	11,56 „			
19×32,6=619,4 „	22,80	18,52	39,7 „	11,30 „			
20×32,6=652 „	23,53	18,95	38,6 „	11,02 „			

10—20 löslich in Amylasetat, Essigäther, Eisessig. 10—14 löslich in Methylalkohol (klar). 15—18 löslich in Aethylalkohol. 19—20 klar in Aethylalkohol löslich, unlöslich in Chloroform.

Tabelle D III.

Versuchsdauer 8 Stunden. spez. Gew. und Material vgl. D. I

Menge 60% HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an HNO_3	an H_2O	Trockenausbeute an Nitrozellulose	Stickstoffgehalt d. Nitrozellulose	Löslichkeit in Aetheralkohol (1 : 1)	Löslichkeit in Azeton	Reduktion von ammoniak. Ag.-Lösung
10×32,6=326,0 g	14,66	13,69	43,5 g	12,85	10—12 teils leicht teils schwer lösl. Prod.	10—20 klar löslich	10 schwach
11×32,6=358,6 „	15,73	14,33	43,3 „	12,75			11—20 sehr schwach
12×32,6=391,2 „	16,76	14,94	42,8 „	12,66			
13×32,6=423,8 „	17,74	15,52	42,3 „	12,40			
14×32,6=456,4 „	18,68	16,08	41,8 „	12,30	13—20 klar dickflüssig rasch lösl.		
15×32,6=489 „	19,58	16,61	40,9 „	12			
16×32,6=521,6 „	20,44	17,12	40 „	11,90			
17×32,6=554,2 „	21,26	17,61	40,3 „	11,90			
18×32,6=586,8 „	22,05	18,08	41,3 „	12,19			
19×32,6=619,4 „	22,80	18,52	40,5 „	12			
20×32,6=652 „	23,53	18,95	40,1 „	11,85			

10—20 lösl. in Amylazetat, Essigäther, Eisessig. 10—14 in Methylalkohol, klar löslich. 10—19 in Aethylalkohol, wenig löslich. 20 in Aethylalkohol, ziemlich löslich. 10—20 unlöslich in Choroform.

Tabelle D IV.

Versuchsdauer 1 Stunde (b. 25° C.)

25 g Baumwolle
1000 g 95% H_2SO_4
60% HNO_3

H_2SO_4 = 1,838 sp. Gew. (b. 22° C.)
HNO_3 = 1,376 sp. Gew. (b. 18° C.)
HNO_3 enthält 0,37% N_2O_4

Menge 60% HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an HNO_3	an H_2O	Trockenausbeute an Nitrozellulose	Stickstoffgehalt der Nitrozellulose	Löslichkeit in Aetheralkohol (1 : 1)	Löslichkeit in Azeton	Reduktion von ammoniak. Silberlösung
10×32,6=326,0 g	14,66	13,69	42,8 g	12,5 %	10—12 schwer und leichtlösl. Produkte	10 fast klar	10—20 ziemlich stark
11×32,6=358,6 „	15,73	14,33	43 „	12,63 „		11—20 klar löslich	
12×32,6=391,2 „	16,76	14,94	43,3 „	12,51 „			
13×32,6=423,8 „	17,74	15,52	43 „	12,35 „			
14×32,6=456,4 „	18,68	16,08	42 „	12,17 „	13—20 klare dicke Flüssigkeit rasch lösl.		
15×32,6=489 „	19,58	16,61	41 „	12 „			
16×32,6=521,6 „	20,14	17,12	41,8 „	11,90 „			
17×32,6=554,2 „	21,26	17,61	40 „	11,70 „			
18×32,6=586,8 „	22,05	18,08	39,8 „	11,60 „			
19×32,6=619,4 „	22,80	18,52	39 „	11,40 „			
20×32,6=652 „	23,53	18,95	38,5 „	11,20 „			

16—20 klar löslich in Methylalkohol. 19—20 fast klar löslich in Aethylalkohol. 10—20 löslich in Amylasetat, Eisessig Essigäther. 10—20 unlöslich in Chloroform.

Tabelle D V.

Versuchsdauer 2 Stunden (b. 10° C.)

H_2SO_4 = 1,838 sp. Gew.
HNO_3 = 1,370 sp. Gew.
HNO_3 enthält 0,37% N_2O_4

Menge 60 % HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure		Trockenausbeute an Nitrozellulose	Stickstoffgehalt der Nitrozellulose	Löslichkeit in Aetheralkohol (1 : 1)	Löslichkeit in Azeton	Reduktion von ammoniak. Ag.-Lösung
	an HNO_3	an H_2O					
10×32,6=326,0 g	14,66	13,69	41,90 g	12 %	10—12	10—18	10—12 ziemlich
11×32,6=358,6 „	15,73	14,33	42 „	12,3 „	schwer und	fast	stark
12×32,6=391,2 „	16,76	14,94	42,20 „	12,5 „	leichtlösl.	klar lösl.	13 – 20 schwach
13×32,6=423,8 „	17,74	15,52	41,60 „	12,4 „	Gemenge	19—20	
14×32,6=456,4 „	18,68	16,08	41,20 „	12,2 „	13—17	klar lösl.	
15×32,6=489 „	19,58	16,61	40,90 „	12,1 „	fast klar		
16×32,6=521,6 „	20,44	17,12	40,6 „	12 „	lösl.		
17×32,6=554,2 „	21,26	17,61	40,8 „	11,7 „	18—20		
18×32,6=586,8 „	22,05	18,08	39,8 „	11,5 „	klar		
19×32,6=619,4 „	22,80	18,52	39,8 „	11,3 „	löslich		
20×32,6=652 „	23,53	18,95	38,7 „	11 „			

15—16 waren nach 1 Stunde noch nicht fertig nitriert. 19—20 waren nach einer Stunde fertig nitriert. 10—20 löslich in Amylazetat, Essigäther, Eisessig. 17 in Methylalkohol stark löslich, (kleine Menge Baumwolle vorhanden). 18 in Methylalkohol fast klar löslich. 19—20 in Methylalkohol klar löslich.

Tabelle E.

Versuchsdauer 2 Stunden (25° C). 25 g Baumwolle.

1000 g H_2SO_4 95% = 1,839 sp. Gew. (bei 20° C)
HNO_3 59 „ = 1,370 „ „ („ 18° C)
HNO_3 enthält 0,30% N_2O_4.

Menge 59% HNO_3	Prozentgehalt der Nitriersäure		Trockenausbeute	Stickstoffgehalt
	a HNO_3	a H_2O		
18×32,95=593,1 g	21,97	18,40	40,5 g	11,6 %
19×32,95=626,0 „	22,72	18,85	40,0 „	11,3 „

löst klar in Aether, Alkohol (1 : 1); Azeton; Amylazetat, Eisessig, Essigäther, Methylalkohol. Chloroform löst nicht. Bis auf Spuren klar in Methylalkohol.

Tabelle F.

Versuchsdauer 2 Stunden (25° C). 25 g Baumwolle.

1000 g H_2SO_4 95% = 1,838 sp. Gew. (bei 20° C)
HNO_3 57 „ = 1,363 „ „ („ 19° C)
HNO_3 enthält 0,30% N_2O_4.

Menge HNO_3 57%	Nitrosäure (% an)		Trockenausbeute an Nitrozellusose	Stickstoffgehalt der Nitrozellulose	Löslichkeit	
	HNO_3	H_2O			Aeth.-Alkoh. (1:1)	Azeton
15×33,81=507,15 g	19,34	17,62	41,3 g	11,8 %	klar löslich	klar löslich
16×33,81=540,96 „	20,18	18,16	40,5 „	11,6 „		
17×33,81=574,77 „	20,98	18,68	39,7 „	11,3 „		
18×33,81=608,58 „	21,75	19,18	38,9 „	11,18 „		
19×33,81=642,39 „	22,50	19,66	38,6 „	10,60 „		
20×33,81=676,20 „	23,30	20,14	38,4 „	10,50 „		

Reduktion von ammon. Ag.-Lösung 15—20 schwach.
15—20 löslich in Methylalkohol, Eisessig, Essigäther, Amylazetat.
16 fast klar löslich in Aethylalkohol.
19 und 20 klar löslich in Aethylalkohol. Chloroform löst nicht.

Tabelle J I.

Versuchsdauer: 2 Stunden (bei 25° C.) 25 g trockene Baumwolle

1000 g H_2SO_4 95% = 1,838 sp. Gew. } b. 20° C.
HNO_3 50% = 1,318 sp. Gew. }
HNO_3 enthält 0,53% H_2O_4

Menge 50% HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure		Trockenausbeute an Nitrozellulose	Stickstoffgehalt d. Nitrozellulose	Löslichkeit in Aetheralkohol (1:1)	Löslichkeit in Azeton	Reduktionskraft des Filtrates gegen ammoniak. Silberlösung
	an HNO_3	an H_2O					
1×38,38= 38,38 g	1,87	6,68	—	—		—	—
2×38,38= 76,76 „	3,60	8,24	—	—		—	—
3×38,38=115,14 „	5,22	9,70	schleimig	—		—	—
4×38,38=153,52 „	6,73	11,05	25,9 g	5,3 %		4	4
5×38,38=191,90 „	8,13	12,32	33,2 „	7,8 „			
6×38,38=230,28 „	9,45	13,51	37,4 „	9,9 „		zunehmend	ziemlich stark
7×38,38=268,66 „	10,99	14,62	39,5 „	11 „			
8×38,38=307,04 „	11,86	15,67	39 „	11,53 „			
9×38,38=345,42 „	12,96	16,66	41,9 „	11,76 „		9	9
10×38,38=383,80 „	14	17,60	41 „	11,69 „		10 fast klar	10 schwach
11×38,38=422,18 „	14,97	18,48	39,7 „	11,40 „	11 klar löslich	11	11 „
12×38,38=460,56 „	15,90	19,31	39,5 „	11 „	„ „	klar löslich	12
13×38,38=498,94 „	16,78	20,10	39 „	10,80 „	„ „		
14×38,38=537,32 „	17,62	20,86	37,6 „	10,32 „	14	14	
15×38,38=575,70 „	18,41	21,57	35,9 „	9,85 „	Wachsende	15	
16×38,38=614,08 „	19,17	22,25	35 „	9,38 „	Trübung	Wachsende	wieder
17×38,38=652,46 „	19,39	22,90	34,4 „	9,10 „	Entstehung	Trübung	zunehmend
18×38,38=690,84 „	20,58	23,52	32,4 „	8,50 „	eines durch-	unter Entwick-	
19×38,38=729,22 „	21,24	24,11	30,3 „	8,30 „	scheinenden	lung von NO	
20×38,38=767,60 „	21,87	24,68	28,2 „	8,30 „	Niederschlages		

1—20 unlöslich in $CHCl_3$. 1—20 löslich in: Amylazetat, Essigäther, Eisessig, Methylalkohol. 12 und 13 klar löslich in Aethylalkohol. Ab 13: In allen Lösungsmitteln etwas Trübung.

Tabelle J VI.

Versuchsdauer 1 Stunde.

25 g Baumwolle.

1000 g H_2SO_4 95 % = 1,838 sp. Gew. (bei 20° C).
HNO_3 50 „ = 1,318 „ „ („ 20° C).
HNO_3 enthält 0,52 % N_2O_4.

Menge 50 % HNO_3	Prozentgeh. d. Nitrosäure an HNO_3	Prozentgeh. d. Nitrosäure an H_2O	Trockenausbeute an Nitrozellulos.	Stickstoffgehalt der Nitrozellulos.	Löslichkeit in Aeth.-Alkoh. (1:1)	Löslichkeit in Azeton	Reduktion der Ag.-Lösung
10×38,38=383,8 g	14	17,60	40,20 g	11,33 %	fast klar	fast klar	10—15 schwach, 16—20 etwas stärker werdend. NO-Entwicklung von 17—20 beim Behandeln m. Azeton- und Silberlösung.
11×38,38=422,18 „	14,97	18,48	40 „	11,17 „	„ „	„ „	
12×38,38=460,56 „	15,90	19,31	39,10 „	10,78 „	Trübung	12} wachsende Trübung	
13×38,38=498,94 „	16,78	20,10	37,80 „	10,43 „	13} wachsende Trübung		
14×38,38=537,32 „	17,62	20,86	36,20 „	10 „			
15×38,38=575,70 „	18,41	21,57	32 „	9,70 „			
16×38,38=614,08 „	19,17	22,25	33 „	9,12 „			
17×38,38=652,46 „	19,39	22,90	30,50 „	8,72 „			
18×38,38=690,84 „	20,58	23,52	28,20 „	8,77 „			
19×38,38=729,22 „	21,24	24,11	28,20 „	8,52 „			
20×38,38=767,60 „	21,87	24,68	23,80 „	8,50 „			

Von 12 ab Trübung in allen Lösungsmitteln.

Tabelle J III.

Versuchsdauer: 1 Stunde (b. 25° C.)

25 g Baumwolle
1000 g 95 % H_2SO_4
50 % HNO_3

H_2SO_4 = 1,838 sp. Gew. (b. 20°)
HNO_3 = 1,318 sp. Gew. (b. 20°)
HNO_3 enthält 0,45 % N_2O_4

Menge 50 % HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an H_2O	Trockenausbeute an Nitrozellulose	Stickstoffgehalt d. Nitrozellulose	Löslichkeit d. Nitrozellulose in Aetheralkohol (1:1)	Löslichkeit in Azeton	Bemerkungen
6 × 38,38 = 230,28 g	9,45	13,51	33,4 g	10,48 %	} fast klar	} fast klar	6—13 löslich in Amylazetat, Essigäther, Eisessig, Methylalkohol. 10 und 11 fast klar in Methylalkohol. 12 und 13 klar in Methylalkohol.
7 × 38,38 = 268,66 „	10,69	14,62	35,1 „	11,26 „			
8 × 38,38 = 307,04 „	11,86	15,67	32,4 „	11,65 „			
9 × 38,38 = 345,42 „	12,96	16,06	31,1 „	11,62 „			
10 × 38,38 = 383,80 „	14,00	17,60	33,9 „	11,50 „	klar löslich	klar löslich	
11 × 38,38 = 422,18 „	14,97	18,48	28,4 „	11,22 „	„ „		
12 × 38,38 = 460,56 „	15,90	19,31	26,7 „	10,84 „	„ „		
13 × 38,38 = 498,94 „	16,78	20,10	26 „	10,50 „	„ „		

Tabelle G I.

Versuchsdauer: 2 Stunden (bei 25° C.)

25 g Baumwolle
1000 g H_2SO_4 95 %
HNO_3 55 %

H_2SO_4 = 1,838 sp. Gew. (22° C.)
HNO_3 = 1,337 sp. Gew. (22° C.)
HNO_3 enthält 0,30 % N_2O_4

Menge 55 % HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an H_2O	Trockenausbeute an Nitrozellulose	Stickstoffgehalt der Nitrozellulose	Löslichkeit in Aetheralkohol (1:1)	Bemerkungen
6×35,35=212,10 g	9,62	12	37 g	9,6 %	} fast klar löslich	In Azeton ist 6—20 klar löslich Reduktion von ammoniak. Ag.-Lösg. ist: 6—12 ziemlich stark, 13—16 schwach. Bei 17—20 findet Entwicklung von NO statt. 6—20 löslich in Amylazetat, Essigäther, Eisessig, Methylalkohol. In Alkohol ab 13 klar, von 18—20 eine Trübung bei Methyl- u. Aethylalkohol.
7×35,35=247,45 „	10,90	12,93	39,7 „	11 „		
8×35,35=282,80 „	12,12	13,82	41,5 „	11,95 „		
9×35,35=318,15 „	13,27	14,65	42,7 „	12,27 „		
10×35,35=353,50 „	14,36	15,45	43,2 „	12,34 „		
11×35,35=388,85 „	15,40	16,20	42,4 „	12,23 „		
12×35,35=424,20 „	16,38	16,91	41,9 „	12 „		
13×35,35=459,55 „	17,31	17,59	41,1 „	11,80 „	} klar löslich	
14×35,35=494,90 „	18,20	18,24	40,6 „	11,50 „		
15×35,35=530,25 „	19	18,86	39,5 „	11,32 „		
16×35,35=565,60 „	19,36	19,45	39,1 „	11 „		
17×35,35=600,95 „	20,64	20	38,6 „	10,68 „		
18×35,35=636,30 „	21,38	20,55	38 „	10,36 „	} zunehmende Trübung	
19×35,35=671,65 „	22,09	21,07	36,7 „	10,25 „		
20×35,35=707 „	22,77	21,57	36 „	10 „		

Tabelle G II.

Versuchsdauer: 1 Stunde (b. 25° C.)

25 g Baumwolle
1000 g H_2SO_4 95 %
HNO_3 55 %

H_2SO_4 = 1,838 sp. Gew. (b. 21° C.)
HNO_3 = 1,337 sp. Gew. (b. 21° C.)
HNO_3 enthält 0,30 % N_2O_4

Menge 55 % HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure an H_2O	Trockenausbeute an Nitrozellulose	Stickstoffgehalt der Nitrozellulose	Löslichkeit in Aetheralkohol (1:1)	Bemerkungen
10×35,35=353,05 g	14,36	15,45	42,7 g	12,44 %	fast klar löslich	10—20 klar löslich in Azeton 10—16 reduz. schwach d. Ag.-Lösung 17—20 Abscheidung von NO beim Einwirken der Ag.-Lösung das Material wird brüchig 10—20 löslich in Amylazetat, Eisessig, Essigäther 16—17 klar löslich in Aethylalkohol 13—16 klar löslich in Methylalkohol 17—20 Trübung (mit Aethyl- und Methylalkohol)
11×35,35=388,85 „	15,40	16,20	41,3 „	12,05 „	} klar löslich	
12×35,35=424,20 „	16,38	16,91	41 „	11,90 „		
13×35,35=459,55 „	17,31	17,59	40,5 „	11,55 „		
14×35,35=494,90 „	18,20	18,24	39,7 „	11,45 „		
15×35,35=530,25 „	19	18,86	38,8 „	11,01 „		
16×35,35=565,60 „	19,36	19,45	36,7 „	10,60 „		
17×35,35=600,95 „	20,64	20	34 „	10,20 „	} zunehmende Trübung	
18×35,35=636,30 „	21,38	20,55	33,5 „	10,16 „		
19×35,35=671,65 „	22,09	21,07	32,7 „	9,87 „		
20×35,35=707 „	22,77	21,57	33,5 „	9,70 „		

Tabelle G III.

Versuchsdauer 4 Stunden (b. 25° C.)

25 g Baumwolle
1000 g H_2SO_4 95 %
HNO_3 55 %

H_2SO_4 = 1,838 sp. Gew.
HNO_3 = 1,337 sp. Gew.
HNO_3 enthält 0,35 % N_2O_4

Menge 55 % HNO_3	Prozentgehalt der Nitrosäure		Trockenausbeute an Nitrozellulose	Stickstoffgehalt der Nitrozellulose	Löslichkeit in Aether-Alkohol (1 : 1)	Bemerkungen
	an HNO_3	an H_2O				
10 × 35,35 = 353,5 g	14,36	15,45	42,5 g	12,06 %	fast klar löslich	10—16 klar lösl. in Azeton. 17—20 geringe Trübung (in Azeton). 10—16 reduziert schwach die Ag.-Lösung. 17—20 Entwicklung von NO, brüchiges Material. 10—20 löslich in Amylazetat, Eisessig, Essigäther. 12—20 klar löslich in Methylalkohol. 14—17 klar löslich in Aethylalkohol. Ab 17 schwache Trübungen bei Eisessig, Methyl- und Aethylalkohol.
11 × 35,35 = 388,85 „	15,40	16,20	41,5 „	12,06 „	klar löslich	
12 × 35,35 = 424,20 „	16,38	16,91	41 „	11,90 „		
13 × 35,35 = 459,55 „	17,31	17,59	40 „	11,76 „		
14 × 35,35 = 494,90 „	18,20	18,24	40 „	11,36 „		
15 × 35,35 = 530,25 „	19	18,86	39,4 „	11 „		
16 × 35,35 = 565,60 „	19,36	19,45	38,5 „	10,77 „		
17 × 35,35 = 600,95 „	20,64	20	37,5 „	10,44 „	zunehmende Trübung. Bei 19 und 20 ziemlich stark	
18 × 35,35 = 636,30 „	21,38	20,55	36,6 „	10,20 „		
19 × 35,35 = 671,65 „	22,09	21,07	32,3 „	9,80 „		
20 × 35,35 = 707 „	22,77	21,57	33,? „	9,60 „		

Referate.

H. Schwarz, Probleme der Zelluloid-Chemie und über die Notwendigkeit kolloidchemischer Anschauungen in dieser Industrie. (Kolloidchemische Beihefte).

I. Ueber die Beziehungen zwischen der Stabilität des Zelluloids und der Stabilität der angewandten Nitrozellulose. Nach alter Erfahrung ist die Stabilität des Zelluloids in hohem Maße von der Stabilität der angewandten Nitrozellulose abhängig; bezüglich letzterer nimmt man in der Praxis an, daß eine Nitrozellulose mit hoher Wärmeprobezahl stabiler ist als eine solche mit niedrigem Wärmetest. Es wird nun die Zuverlässigkeit der Wärmeproben einer Kritik unterworfen. Vieille- oder 110°-Test, Thomas- und Holtsema-Test sind unbrauchbar für die Technik. Abel- und Guttmann-Test haben sich in allen Betrieben wohl bewährt, wo keine besonderen Schwierigkeiten auftreten; dann sind die folgenden Mängel dieser Probe zu beachten: 1. Abhängigkeit von der persönlichen Geschicklichkeit des Experimentators; 2. auf etwaige Alkalität des Glases (Absorption von Stickoxyden!) und Größe des Gefäßes ist zu achten; 3. Nitrozellulosen mit Spuren von Feuchtigkeit geben einen zu hohen Test, weil der Feuchtigkeitsüberschuß sich an den Wänden des Reagenzglases in Form feiner Wassertröpfchen kondensiert und diese einen guten Teil der an den Wänden des Glases aufsteigenden Stickoxyde absorbieren; 4. Eine ähnliche Rolle spielt die Luftfeuchtigkeit; 5. Allzustarkes Zusammenpressen der Nitrozellulose verhindert das Aufsteigen der Dämpfe; 6. Nach dem Trocknen der Nitrozellulose können gewisse Verunreinigungen der Nitrozellulose sich leichter zersetzen als in feuchtem Zustand.

Diese Teste geben jedenfalls nur den Anfangspunkt der Zersetzung. Im Jahre 1879 empfahl Hess zuerst eine Wärmeprobe zur Prüfung des zeitlichen Verlaufs der Zersetzungsreaktion. Die Methode von Will (1901) war auf einer rein quantitativen Grundlage aufgebaut, zeigte also einen Höhepunkt, jedoch führt dabei ein Kohlensäurestrom die entstandenen Stickoxyde ständig ab, was den Verhältnissen beim Lagern von Nitrozellulosen nicht entspricht. Obermüller dürfte mit seinem manometrischen Apparat dem Ideal des in der Praxis stehenden Technikers am nächsten gekommen sein. Die Abelsche oder Guttmannsche Wärmeprobe (mit Reagenzpapier) kann höchstens die Frage entscheiden, ob bei der Reinigung während der Fabrikation die genügende Sorgfalt gewaltet habe; die auf Erhitzung bei 135° beruhende Zerstörungsprobe läßt nur die dauernde Haltbarkeit einer Nitrozellulose unter abnormen Verhältnissen beurteilen.

Zur Frage nach der Natur der die Instabilität der Nitrozellulose verursachenden Stoffe weist Autor auf neuere Mitteilungen von Piest und Delpy hin, wonach Beimengungen von 10 und 20 pCt. unbeständiger Nitrozellulose zu beständiger Nitrozellulose den günstigen Verpuffungspunkt der letzteren (181,5°) nicht herunterdrückten. Damit ist die frühere Annahme schwer in Einklang zu bringen, wonach der niedrige Hitzetest unbeständiger Fabrikationsprodukte bedingt wird durch kleine Mengen verhältnismäßig unbeständiger organischer stickstoffhaltiger Verunreinigungen, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf von der Baumwollfaser zurückgehaltene fremde Substanzen gebildet worden sind. Autor geht dann auf die Baumwollfaser über; an jeder Faserzelle sind folgende 4 Teile zu unterscheiden: Zell-Membran oder Cuticula, Fasersubstanz oder Zellulose, Faserschlauch oder Lumen, Fasermark. — Die Chemie der Baumwollfaser weist auf ganz beträchtliche Mengen Verunreinigungen, d. h. anderer Stoffe als Zellulose hin.

Ueber „Säurelatenz" bei Nitrozellulosen sagt Verfasser: „Es ist anzunehmen, daß beim Nitrieren von Baumwolle oder aus solcher hergestelltem Papier auch die im Innern des Faserschlauches aufgehäuften Stoffe diesem Prozeß unterliegen; es ist ferner anzunehmen, daß nach dem Nitrieren neben Spuren mechanisch festgehaltene Säure auch Verbindungen von neutraler wie auch solche von saurer Natur im Innern dieses Schlauches vorhanden sein werden. Dieses Eingeschlossensein in einer Kapillaren von so feiner Beschaffenheit und der Umstand, daß die Stoffe in Form eines Gemisches — vielleicht verschiedenartigster Verbindungen — in dieser Kapillaren ruhen: das muß es sein, was die in der Nitrozellulose-Industrie so gefürchtete Erscheinung der Latenz der Azidität bedingt." Durch den Waschprozeß läßt sich die latente Azidität einer Nitrozellulose in manifeste umwandeln, letztere kann qualitativ direkt wahrgenommen werden mit Hilfe von Lackmuspapier, einigermaßen quantitativ mit der Phenolphtaleinprobe. Säure, die beim Nitrieren ins Innerste der Faser gedrungen war, kommt nach dem Zerfasern und Zermahlen im Holländer zum Vorschein; auch das Behandeln mit heißem Wasser kann durch Zerlegen neutraler Verbindungen im Faserschlauch Säure frei machen. Die latente Azidität einer Nitrozellulose ist bedingt durch die beim Nitrierungsprozeß im Innern der Baumwollfaser entstehenden, unbeständigen Verbindungen, nicht durch unvollkommen nitrierte Hydrat- oder Oxyzellulosen oder durch weniger stickstoffhaltige und mit der Hauptmasse vermengte Nitrozellulosen. Es handelt sich dabei um gewisse Verunreinigungen zum Teil neutraler, zum Teil auch saurer Natur, die schwer zugänglich und schwer zu isolieren sind: ihre Anwesenheit ist maskiert, wohl infolge besondrer chemischer Bindungsverhältnisse dieser Stoffe an die Faserschlauchsubstanz der Zellulose, vielleicht nach Art komplexer Verbindungen unter Bildung von inneren Salzen oder auch infolge örtlicher Fixierungsverhältnisse mehr physikalischer oder biochemischer Natur. — Auch beim Zelluloid selbst treten ähnliche Erscheinungen von Säurelatenz auf; durch den Kochprozeß in den Pressen wird ein Teil dieser latenten Azidität in manifeste umgewandelt, ein Umstand, der eine merkwürdige Art der Zersetzung des Zelluloids zur Folge haben kann. — Die oben erwähnte Phenolphtalein-Probe besteht im folgenden: Ein großes Becherglas destillierten Wassers wird mit Phenolphtalein versetzt und mit einem Töpfchen $^{1}/_{10}$ Normal-Natronlauge gerade rosa gefärbt und zwar so, daß die Färbung beim Stehen an der Luft bestehen bleibt. Bringt man nun in diese Flüssigkeit eine fertig ausgewaschene Nitrozellulose, so soll die Färbung weiter bestehen bleiben; hält sie die Probe nicht aus, so kann sich auch eine Wärmeprobe nicht lohnen, denn die Nitrozellulose ist ungenügend ausgewaschen. Verschwindet bei einer Nitrozellulose die Färbung erst nach Minuten, dann mag sie zum Hitze-Test zugelassen werden.

II. Ueber die Stabilität des Zelluloids. Der Begriff „Zelluloid" umfaßt nicht eine bestimmt definierte einheitliche Ware, sondern Produkte, die sich gegenüber äußeren Beeinflussungen sehr verschieden verhalten können. 1. Zelluloid als kolloides System. Zelluloid stellt gewissermaßen eine feste Lösung dar, deren beide Komponenten Nitrozellulose (F_1) und Kampfer (F_2) sind. Der Fabrikationsprozeß des Zelluloids besteht also seinem Wesen nach in der Umwandlung eines Gemisches zweier fester Stoffe in ein kolloides System dieser Stoffe. Nach Hyatt geschah dies direkt, indem trockene Nitrozellulose mit trockenem gemahlenem Kampfer gemischt und zusammen erhitzt und verwalzt wurden; heute geschieht es indirekt, durch Vermittlung einer leichtflüchtigen Flüssigkeit, meist Alkohol. Wesentlich ist, daß durch Inkorporierung des Kampfers aus dem explosiven Zellulosenitrat ein fast ungefährliches, jedenfalls schwer zur Explosion zu bringendes Produkt entsteht. Die erste Periode des Fabrikationsprozesses besteht in der Bildung des Zelluloidguts aus Nitrozellulose, Alkohol und Kampfer, wobei die Nitrozellulose stabilisiert wird; der zweite Teil der Fabrikation ist im wesentlichen ein Trocknungsprozeß, zugleich aber auch wieder ein Stabilisierungsprozeß; durch Auswalzen des Gels in der Wärme und Trocknenlassen wird der Alkohol entfernt. — 2. Veränderungen des Zelluloids durch Säuredämpfe. Wird frisch von der Kochpresse genommenes und in Blätter geschnittenes, also noch alkoholfeuchtes Zelluloid, das

mit Metanilgelb gefärbt wurde, der Luft ausgesetzt, die auch nur Spuren von Säuredämpfen enthält, so verwandelt es sich unter dem Einfluß dieser Dämpfe ganz allmählich in ein dunkelrotes Produkt. Dagegen werden gleichgefärbte Blätter, die in warmer Luft getrocknet wurden, durch Säuredämpfe nicht mehr verändert, selbst durch Kochen in angesäuertem Wasser kann ein Farbenwechsel des Metanilgelbes nicht mehr hervorgerufen werden. Die Alkoholfeuchtigkeit ermöglicht also die Reaktion zwischen Farbstoff und Säure. 3. Veränderungen durch Hitze. Nach Will erweisen sich die Rohzelluloide aus den Fabriken im allgemeinen von besserer Beständigkeit, während die dem Kleinhandel entnommenen Zelluloidwaren, wie Kämme, Haarspangen usw. mehrfach ungenügende Wärmebeständigkeit besitzen. Daraus folgt, daß die Umarbeitung des Zelluloids zu Gebrauchsgegenständen, wobei auch höhere Temperaturen mit im Spiele sind, merklich herabgesetzt werden kann. Schuld an der Unbeständigkeit der fertigen Ware ist also nicht immer der Zelluloidfabrikant allein, sondern öfters noch die primitiven und unkontrollierbaren Arbeitsmethoden des Warenfabrikanten. Letzterer hat sich zu merken, daß, je länger das Zelluloid auf höhere Temperaturen erhitzt wird, desto mehr sich seine chemische Beständigkeit verringert, auch wenn dasselbe aus chemisch beständigster Kollodiumwolle hergestellt wird. Interessant ist, daß z. B. Kamm-Material (Schildpattimitation) in seinen hellen, die Wärmestrahlen durchlassenden Teilen wärmebeständig ist, in seinen dunklen, Wärme absorbierenden Teilen dagegen leicht zersetzlich sein kann. — Allzu hohe Erwärmung, z. B. in der Kochpresse, kann während der Fabrikation Verfärbungen verursachen. 4. Veränderungen durch Licht. Will ist der Meinung, daß eine schädliche Wirkung des Lichtes auf Zelluloid nicht erwiesen zu sein scheint; seine Untersuchungen bezogen sich aber wohl auf Zelluloidmuster aus dem Handel, die schon eine gewisse Garantie für Lichtechtheit zu gewähren pflegen. Für bestimmte Fälle, die nicht die Norm bilden, müssen aber Lichtwirkungen angenommen werden, nämlich wenn ein Zelluloidblock in Blätter geschnitten wird; diese Verfärbungserscheinungen machen den Eindruck einer „katalytischen Reaktion". Farbstoffe, wie Magenta, Cerise, Aurin, Safranin sind lichtunecht; dagegen sind Alizarin-Farbstoffe lichtecht. — 5. Elektrische Phänomene. Beim Polieren der Zelluloidplatten zeigen sich dann und wann eigentümliche elektrische Erscheinungen; dabei erhalten die Platten beim Pressen zwischen den heißen Polierblechen eine kräftige elektrische Ladung, die sich beim Abziehen der Blätter an der Metallfläche durch lebhaftes Knistern bemerkbar macht. Den Arbeitern stehen die Haare zu Berge, auch bekommen sie die Ladung öfters durch mehr oder weniger heftige Stöße und Zuckungen in den Armen zu spüren. Meist sind die Entladungen schwach und nur in der Dunkelheit sichtbar; oft aber erhält die Arbeit durch sichtbare Funkenbildung ein sehr bedrohliches Aussehen; trotzdem sind üble Folgen nie wahrgenommen worden. Zahlreiche Versuche haben ergeben, daß Zelluloid gegen elektrische Ströme und Funken außerordentlich indifferent ist und daß weder Entzündungen, noch auch nur oberflächliche Spuren von Brand oder Zersetzung zu befürchten sind. Nach Aussage erfahrener Fachleute sollen elektrische Erscheinungen von besonderer Intensität nur bei weißen Platten vorkommen, d. h. solchen, die mit Zinkweiß beschwert sind, häufig auch bei opaken und undurchsichtigen Materialien, während transparentes oder nur mit Anilinfarben behandeltes Zelluloid diese Erscheinungen nicht oder nur in ganz geringem Grade zeigen soll. Autor faßt das Material, wie es in solchen weißen Zelluloidplatten vorliegt, auf als ein zweiphasiges Dispersoid, in welchem das fein suspendierte Zinkoxyd die disperse Phase bildet. Nun findet offenbar beim Polieren der Platten infolge Beeinflussung durch Wärme und hohen Druck eine Aufweichung der Oberfläche statt, wobei anzunehmen ist, daß sich der Zustand des Dispersionsmittels von Fest-Kolloid nach Flüssig-Kolloid verschiebt, während die Zinkoxydteilchen in dieser Hinsicht unverändert bleiben. Diese vorübergehende Aenderung des Phasenzustandes bedingt eine Verstärkung in der Beweglichkeit der oberflächlich gelegenen Teilchen, und da es sich um Stoffe handelt, deren Dielektrizitäts-Konstanten verschieden sind, so kann wohl angenommen werden, daß die dabei erzeugte Reibung die Ursache der Elektrizitätserzeugunng sein wird. 6. Ueber eine seltene, auf Säurelatenz beruhende Zersetzungserscheinung. Zwei schwarze Blöcke, aus Abfällen hergestellt und mit Japanschwarz gefärbt, wurden im Blockraum gelagert, nachdem man sie den Kochpressen entnommen hatte; ihr Aussehen war durchaus normal, aber schon 24 Stunden später waren sie mit unförmigen Beulen behaftet; nach viertägigem Lagern war die größere Blase stark eingefallen, ihre Oberfläche hatte sich gerunzelt, während der andere Block sich noch mächtiger aufgebläht hatte. Diese Zersetzungserscheinungen werden zu erklären versucht.

III. Zur Antazidbehandlung des Zelluloids. Zur Abhilfe der Kalamitäten wendet der Zelluloidchemiker Neutralisationsmittel an; er verleibt den in Arbeit befindlichen Massen basische Stoffe ein und erwartet von ihnen, daß sie imstande seien, Stickoxyde oder überhaupt Spuren von freien Säuren in irgend welcher Form zu absorbieren oder im Augenblick ihres Entstehens im Innern des Mediums selbst unschädlich zu machen. Diese „Antazide" genannten Stoffe bilden gewissermaßen den Arzneischatz des Zelluloidtechnikers; es sind eine Reihe derartiger Stoffe patentiert, ein durchschlagender Erfolg ist wohl keinem beschieden. Autor stellt folgende Sätze auf: a) Ein Antazid ist als solches um so wirksamer, je größer seine Partikelchen sind, je kolloidartiger sein Charakter; damit wäre zugleich erklärt, warum die festen Antazide wirksamer sind als die flüssigen und warum die substituierten Harnstoffe empfindlicher sind als diese selbst. b) Ein Antazid hat um so größere Aussichten, wirksam zu sein, je größere Mengen davon verwendet werden; es gibt eigentlich für jedes Antazid eine individuelle Maßgrenze, unterhalb der es überhaupt wirkungslos ist. Aber auch Antazid im Ueberschuß kann eventuell ohne Wirkung bleiben, da es denkbar ist, daß Farbstoffe die Reaktion zwischen Antazid und saurer Zelluloidmizelle aufheben. c) Feste Antazide sind die wirksamsten, einmal wegen ihrer Korngröße; dann sind viele gleichzeitig Farbstoffe und können daher in größeren Mengen zugesetzt werden, wie Zinkweiß, Zinkkarbonat, Bleiweiß und andere Pigmente. d) Als gasförmiges Antazid ist die atmosphärische Luft mit ihrer schwachen Alkalinität zu betrachten, besonders wenn es sich darum handelt, ganz dünne Folien und Films herzustellen, die in Form eines leicht trocknenden Lacks der Luft ausgesetzt werden; hier findet ein so inniger Kontakt mit der Nitrozellulose statt, daß die Alkalispuren dem Praktiker genügend erscheinen, um eine Entwicklung von Säure erfolgreich hintanzuhalten.

Schluß. Nach Autor sind die Antazide, von denen man sich auf Grund atomistischer und molekularer Anschauungen am meisten Wirkung versprechen mußte auf Grund kolloidchemischer Betrachtungen als diejenigen zu bezeichnen, die am ehesten versagen müssen. Dagegen sind die zugesetzten Farbstoffe und Gelatinierungsmittel als die eigentlichen Antazide zu betrachten. — Im allgemeinen stehen wir heute an einem Wendepunkt in der Zelluloidchemie; es handelt sich in dieser Industrie nicht um chemische Vorgänge gewöhnlicher Art, sondern um kolloidchemische Prozesse, auf welche die Vorstellungen und Gesetze der Molekulartheorien nicht unmittelbar angewendet werden können. —s.

F. Kirchhof, Ueber die Oxydation von Kautschuk. (Gummizeitung 28, S. 414, 1913.)

Der Verfasser wendet sich gegen die Einwendungen, die G. Hübener gegen die Untersuchungen F. Kirchhofs über die Oxydation des Kautschuks (Koll. Zeitschr. 13, S. 49—61, 1913) gemacht hatte. Hübener hatte bemerkt, daß die durch Azetonextraktion des oxydierten vulkanisierten Kautschuks bewirkte geringe Abnahme des Schwefels in den extrahierten Anteilen auf eine unvollständige Oxydation des Kautschuks schließen lasse und hält also offenbar die durch Azetonextraktion der oxydierten Proben hervorgerufene Verminderung des Schwefelgehaltes durch eine Entfernung von noch „freiem Schwefel" verursacht. „Freier Schwefel" war aber in den oxydierten Proben nicht nachweisbar, wovon sich der Verfasser durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff, in dem die azetonlöslichen Oxydationsprodukte unlöslich sind, überzeugen konnte. Das Löslichwerden gewisser Anteile des oxydierten vulkanisierten Kautschuks in Azeton oder alkoholischem Alkali ist auf die Bildung einer Verbindung ($C_{15} H_{14} O_5$) S zurückzuführen, die durch eine weitgehende vorherige Depolymerisation bedingt ist. Hinsichtlich der Ausführung der Azetonextraktion hatte Hübener eingewendet, daß Kirchhof eine 20stündige Extraktion zur Entfernung des nicht chemisch gebundenen Schwefels bei Weichgummi für ausreichend erachtet. Versuche des Verfassers haben aber gezeigt, daß nach dieser Zeit durch alkoholische Kalilauge, die doch Schwefel in jeder physikalischen Form zu lösen vermag, kein oder nur ganz unbedeutende Mengen Schwefel noch gelöst werden.

Im Anschluß an diese Veröffentlichung nimmt G. Hübener zu den Ausführungen des Verfassers Stellung. Kl.

Die Zubereitung der verschiedenen Sorten von Pflanzungs-Kautschuk. (Gummizeitung 28, S. 789—790, 1914.)

Um den Kautschukinteressenten bessere Kenntnisse der verschiedenen Sorten von Pflanzungskautschuk zu ermöglichen, wie sie auf dem Antwerpener Markte klassifiziert werden, gibt die Firma Grisar & Co., Antwerpen eine Uebersicht über die Aufbereitung einer jeden dieser Kategorien in den Ursprungsländern. Jede Sorte hat ein von der anderen gänzlich verschiedenes Aussehen, und die Bewertung geschieht im allgemeinen nach dem Aeußeren. Eine genaue Kenntnis der Behandlung, der die Sorten unterworfen worden sind, wird den Interessenten in den Stand setzen, zu unterscheiden, welche sich für seine Zwecke am besten eignet. Der Pflanzungskautschuk kommt in folgenden Formen auf den Markt: Crepe, dick oder dünn; Sheet, geräuchert oder nicht geräuchert; Biscuit; Block; Scrap, gewaschen oder in natürlicher Form. Jede dieser Formen wird nach Farbe, von hellgelb bis schwarz klassifiziert. Im weiteren Verlauf der Veröffentlichung werden dann die verschiedenen Aufbereitungsverfahren dieser Formen und das Aussehen der erzielten Produkte geschildert. Kl.

P. Hoffmann, Die Herstellung von Golfbällen. (Gummizeitung 28, S. 835—838 und 878—882, 1914.)

Reichs-Kolonialamt. Kautschuk und Guttapercha in den deutschen Schutzgebieten im Jahre 1912—1913. (Gummizeitung 28, S. 873—876, 1914.)

Die Fabrikation wasserdichter Stoffe. (Gummizeitung 28, S. 912 u. f., 1914.)

Arndt, Jahresbericht über Kautschukbearbeitung in den Plantagen: Technisches und Wissenschaftliches. (Gummizeitg. 28, S. 956—958, 1914.)

R. Dittmar, Einiges über Faktis. (Gummizeitung 28, S. 998 u. f., 1914.)

So wichtig die chemische Untersuchung von Faktisen ist, so genügt sie doch nicht zur vollständigen Beurteilung der Güte von Faktis. Neben der chemischen Untersuchung ist deshalb eine physi-

kalische unbedingte Notwendigkeit. Vom Verfasser wurde nun ein Apparat konstruiert, der es gestattet, die Volumveränderung unter bestimmtem Drucke und nach erfolgter Entlastung zahlenmäßig festzustellen. Das Prinzip ist etwa folgendes. In einem Gefäß wird der zu untersuchende Faktis sorgfältig, ohne ihn zu drücken, locker bis zum Rande des Gefäßes eingebracht. Auf die Oberfläche desselben wird eine kolbenartige Vorrichtung aufgebracht, die am oberen Ende eine zur Aufnahme von Gewichten dienende Scheibe trägt. Die Scheibe läuft an einem Meßstab. Der Faktis wird nun mit diesem Apparat derart auf Elastizität geprüft, daß man ihn rasch durch Auflegen eines Gewichtes auf die Scheibe zusammendrückt. Nun wird der Stand der Scheibe am Meßstab abgelesen und darauf das Gewicht entfernt. Nach bestimmter Zeit liest man wieder den Stand der Scheibe ab. Je größer die Differenz zwischen der ersten und zweiten Ablesung ist, desto größer ist die Elastizität resp. das Rückstoßvermögen des Faktis. Die nach dem Verfahren erhaltenen Werte sind Vergleichszahlen, aber keine absoluten Zahlen. Die Methode gibt jedoch recht befriedigende Resultate und Anhaltspunkte über den Wert hinsichtlich der Elastizität eines Faktis, wenn man eine Reihe von Faktise unter genau den gleichen Bedingungen prüft. Um die verschiedenen Verhältnisse am braunem Faktis gründlich zu studieren und den Einfluß von Schwefelmenge, Kochzeit, oxydiertem Oel, Paraffin, Mineralölzusatz, Mengenverhältnis, Elastizität etc. festzustellen, unternahm der Verfasser an selbstgefertigten Proben eingehende Versuche. Kl.

Die Weltproduktion an Kautschuk. (India Rubber Journ. 47, S. 605—609, 1914.)

N. W. Barritt, Die Koagulations des Latex von Hevea brasiliensis und ihre Beziehungen zur Qualität des Kautschuks. (India Rubber Journ. 47, S. 751—754, 1914.)

Auf Grund seiner Versuche kommt der Verfasser zu dem Schlusse, daß die physikalischen Eigenschaften des Koagulums von Hevealatex von der Konzentration der Säure und der Salze abhängt, die zur Zeit der Koagulation im Serum herrscht und es wird daraus geschlossen, daß diese einen wesentlichen Einfluß auf die Verschiedenheiten in der Qualität des nach verschiedenen Methoden aufbereiteten Kautschuks ausübt

H. P. Stevens, Die Bestimmung von Schwefel in Kautschuk. (India Rubber Journ. 47, S. 785—786, 1914.)

Stevens konnte zeigen, daß während der Oxydation von Kautschukwaren mit Salpetersäure mehr oder weniger große Verluste an Schwefel dadurch auftreten können, daß flüchtige, schwefelhaltige Produkte entstehen, die sich bei Innehaltung der üblichen Arbeitsbedingungen bei der Schwefelbestimmung mittels Salpetersäure der Bestimmung entziehen. Man kann diesen Fehler vermeiden, indem man die bei der Oxydation entwickelten Gase durch Kalilauge, Salpetersäure oder Wasser leitet und dann mit Salpetersäure oxydiert. Für die Zwecke der Praxis können die flüchtigen, schwefelhaltigen Produkte dadurch zurückgehalten werden, daß man das Gefäß, in dem die Oxydation stattfindet, mit einem geeigneten Kühler versieht. Dazu eignet sich z. B. ein 300 ccm Kjeldahlkolben mit eingehängtem Kühler. Kl.

A. Dubose, Ameisensäure und die Regeneration des Kautschuks. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 11, S. 7944, 1914.)

Die Qualität von Parakautschuk verschiedener Herkunft (Le Caoutchouc et la Guttapercha 11, S. 8011—8015, 1914.)

E. Perrot, Die Rolle des Latex bei Hevéa und anderen Kautschukpflanzen. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 11, S. 8019 bis 8023, 1914.)

Ceara-Kautschuk von Nordnigeria. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 11, S. 7934—7935, 1914.) Ein vom Imperial-Institut, London untersuchter Kautschuk dieser Herkunft zeigte folgende Zusammensetzung: Waschverlust 8,6 Proz., Kautschuk 82,3 Proz., Harze 7,6 Proz., Eiweißstoffe 8,4 Proz., Asche 1,7 Proz.

M. V. Cayla, Eine Verbesserung in der Parakautschukaufbereitung. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 11, S. 7935—7936, 1914.)

Beadle, Stevens u. Morgan, Die Verwendung von Natriumbisulfit bei der Aufbereitung von Plantagenkautschuk. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 11, S. 7939, 1914.)

Die Verfasser erzielten bei Verwendung von kleinen Mengen Natriumbisulfit zur Aufbereitung von Kautschuk Produkte, die widerstandfähiger waren und größere Dehnbarkeit besaßen, als der Kautschuk gleicher Herkunft, der ohne Bisulfit hergestellt war.

A. Dubosc, Geschichte des Kautschuks. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 11, S. 8023 u. f., 1914.)

Ein auseinandernehmbarer Kern für Pneus. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 11, S. 8044, 1914.)

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

Britisches Patent Nr. 12365 vom Jahre 1913. A. Heinemann in London. Verbesserungen in der Herstellung von Propylen aus Azetylen und Methan. Die Herstellung von Propylen aus Azetylen und Methan ist bekannt. Es wurde gefunden, daß bei diesem Verfahren eine viel bessere Ausbeute erhalten werden kann, wenn in Gegenwart gewisser Kontaktstoffe gearbeitet wird. Diese Kontaktstoffe bestehen aus einer innigen Mischung gewöhnlich vorkommender Metalle wie Eisen, Kupfer, Silber, Aluminium und Nickel mit seltenen Metallen wie Platin, Iridium und Palladium. Diese Mischung katalytischer oder Kontaktmetalle ermöglicht die technische Herstellung von Propylen aus Azetylen und Methan. Es wird z. B. Kupfer in einem porösen Träger wie Bimsstein elektrolytisch oder durch Reduktion eines Kupfersalzes niedergeschlagen. Der Bimsstein, dessen Poren teilweise mit Kupfer gefüllt sind oder der mit Kupfer überzogen ist, wird dann in z. B. Platinchloridlösung getaucht, getrocknet und nötigenfalls reduziert. Es können auch Kupfergaze, Kupferwolle, Aluminiumdrehspäne oder Magnesiumstreifen verwendet werden, die mit den seltenen Metallen überzogen werden. Zur Ausführung der Vereinigung der Kohlenwasserstoffe werden gleiche Teile Azetylen und Methan gemischt und das Gemisch wird durch erhitzte Röhren oder Behälter geleitet, die die Kontaktmischung enthalten. Die Temperatur wird auf 100—200° C. gehalten, es wird bei gewöhnlichem, vermindertem oder erhöhtem Druck gearbeitet. Die Verwendung inerter Gase wie Kohlensäure oder Stickstoff wird empfohlen. Statt durch Hitze kann die Vereinigung der Kohlenwasserstoffe auch durch violette oder ultraviolette Strahlen oder dunkle elektrische Entladungen in Gegenwart der Kontaktkörper bewirkt werden. S.

Britisches Patent 1156 vom Jahre 1914. Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation in Treptow bei Berlin. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseestern organischer Säuren. Die Erfindung ist eine Abänderung des Verfahrens der britischen Patentschrift 10706 vom Jahre 1912, nach welchem Zellulosederivate mit organischen Säureradikalen und Stickstoff dadurch erhalten werden, daß man das Chlorid oder Anhydrid einer organischen Säure in Gegenwart eines Katalysators auf Zellulose einwirken läßt, die einer besonderen Behandlung mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure mit viel Wasser unterworfen worden ist. Nach dem vorliegenden Verfahren wird Zellulose verwendet, die mit mehr oder weniger konzentrierter Salpetersäure in Abwesenheit von Schwefelsäure behandelt worden ist, es werden Produkte von denselben wertvollen Eigenschaften erhalten wie nach den erwähnten älteren Verfahren. Sie haben nicht die charakteristischen Eigenschaften der eigentlichen Nitrozellulosen, sie sind nicht so leicht entzündlich und sind nicht löslich in Eisessig, Essigsäureanhydrid oder dergl. Zur Herstellung des Ausgangsmaterials für das vorliegende Verfahren behandelt man Zellulose in Form z. B. von Baumwolle bei gewöhnlicher oder etwas erhöhter Temperatur mit dem mehrfachen Gewicht, z. B. dem 10—30fachen an Salpetersäure von 68—70 pCt. HNO_3 etwa ½ Stunde. Das erhaltene Produkt enthält etwa 2 pCt. Stickstoff. Die Konzentration der Salpetersäure kann in weiten Grenzen schwanken, soll jedoch vorteilhaft nicht unter 60 pCt. betragen. Es werden z. B. 10 k Zellulose, die mit Salpetersäure von 68—70 pCt. behandelt worden sind, in ein Gemisch aus 40 k Eisessig, 30 k Essigsäureanhydrid und 600 g Brom eingebracht. Die Reaktion beginnt bei etwa 30—50° C. und wird fortgesetzt, bis vollständige Lösung eintritt. Der Ester wird durch Verdünnen mit Wasser isoliert, nötigenfalls kann er nach der Abscheidung hydrolysiert werden. S.

Französisches Patent 18764, Zusatz zu 461900. F. Petit. Verfahren zur Herstellung von Derivaten des Zelluloseexanthates. Bei dem Verfahren des Hauptpatentes (s. Kunststoffe 1914, Seite 172) können auch folgende Fällbäder angewendet werden: 1. eine Lösung von Kochsalz, die ungefähr 25 pCt. Salz und 15 pCt. Phosphorsäure (Handelslösung von 45°) enthält; 2. eine Lösung von Kochsalz, die etwa 25 pCt. Kochsalz und 15 pCt. Chlorammonium enthält und mit 6 pCt. Salzsäure (Handelslösung) versetzt ist. S.

V. St. A. P.-Nr. 1091276. E. Bergs (Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.) Verfahren zur Herstellung ungesättigter Terpenkohlenwasserstoffe. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe werden leicht dadurch erhalten, daß man Terpin oder Terpinhydrat oder ein Terpineol mit neutralen oder alkalischen wasserabspaltenden Stoffen behandelt. Die Ausgangsstoffe werden direkt in einem Oelbade mit den katalytischen Stoffen erhitzt oder dampfförmig über den Katalysator geleitet, im letzteren Falle werden die Dämpfe zweckmäßig verdünnt angewendet, z. B. mit Stickstoff verdünnt, oder unter vermindertem Drucke. Besonders geeignet ist das Verfahren zur Herstellung von Dipenten. Für diesen Zweck sind Terpinhydrat und Terpineol äquivalent mit Terpin. Die Dämpfe von Terpineol vom Siedepunkt 218° C. und dem Schmelzpunkt 35° C. werden z. B. unter vermindertem Druck durch eine Röhre geleitet, die Tonerde enthält und auf 250° C. erhitzt ist. Die das Rohr verlassenden Dämpfe werden in einem geeigneten Kessel gesammelt. Die ölige Schicht des Destillates besteht hauptsächlich aus Dipenten, sie wird von Wasser befreit, getrocknet und fraktioniert destilliert. Wird statt Terpiniol Terpinhydrat angewendet, so wird es zweckmäßig möglichst weitgehend von Wasser befreit. Anstatt Tonerde von 250° C. kann Thoriumoxyd oder Wolframoxyd von 200° C. verwendet werden. S.

V. St. A. P.-Nr. 1094222. L. P. Kyriakides und R. B. Earle, Boston. Verfahren zur Herstellung von Isopren. Isoamylenoxyd der Formel

wird über erhitzte dehydratisierend wirkenden Katalysatoren wie Aluminiumsilikat bei Temperaturen von 400—600° C. und Drucken von weniger als 60 mm Quecksilbersäule geleitet. Man destilliert langsam über das Aluminiumsilikat, das gepulvert oder in Brikettform gebracht ist und bei 450° C. unter einem Drucke von 1 mm Quecksilber durch eine Vakuumpumpe gehalten wird. Die Produkte der Reaktion werden in geeigneten Gefäßen kondensiert und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Die Fraktion vom Siedepunkt 32—37° C. besteht aus fast reinem Isopren und kann in diesem Zustande der Reinheit verwendet werden. Die anderen Reaktionsprodukte sind hochsiedende Körper unbekannter Natur, Valeraldehyd und Spuren von Trimethyläthylen. Die Ausbeute an Isopren, das nur Spuren von Trimethyläthylen enthält, beträgt über 70 Proz. der Theorie. Das Verfahren ist ausführbar bei gewöhnlichem Druck, die Ausbeute an Isopren wird aber bedeutend verbessert beim Arbeiten im Vakuum. S.

V. St. A. P.-Nr. 1094223. L. P. Kyriakides in Boston. Verfahren zur Darstellung von Isopren. Das Verfahren besteht darin, daß man die Dämpfe von 1,3-Dioxy-2-methylbutan $CH_2(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ über dehydratisierend wirkende Katalysatoren bei Temperaturen von 300—500° C. und verschiedenen Drucken leitet. Vorteilhaft wird bei vermindertem Druck gearbeitet. Die Reaktionsprodukte werden durch Kühlmittel kondensiert. Das Isopren ist nach fraktionierter Destillation rein genug zum Gebrauch. Die Ausbeute an Isopren beträgt über 70 Proz. der Theorie. S.

V. St. A. P.-Nr. 1094224. L. P. Kyriakides und R. B. Earle in Cambridge, Mass. Verfahren zur Herstellung von 1,3-Diolen. Ketonalkohole werden elektrolytisch reduziert. Ketonalkohole werden hergestellt durch Kondensation von Ketonen mit Formaldehyd mittels alkalischer Reagentien. Die elektrolytische Reduktion wird in saurem Medium vorgenommen mit Blei, Nickel usw. als Kathoden. Die Anodenflüssigkeit ist verdünnte Schwefelsäure, z. B. von 10 Proz. Die Kathodenflüssigkeit besteht aus einer 10proz. Ketonalkohollösung, die soviel Schwefelsäure enthält, daß die Säurekonzentration etwa 10 Proz. der ganzen Lösung beträgt. Die Anode besteht aus einem unangreifbaren Material oder Bleiblech, die Kathode besteht aus blankem Bleiblech oder besser einer hohlen Bleispirale, durch die Wasser läuft. Die Flüssigkeiten in beiden Kammern werden auf etwa 15° C. gehalten, die Kathodenflüssigkeit wird während der Elektrolyse gerührt. Die Lösung wird elektrolysiert mit einer Potentialdifferenz von 5—6 Volt und einer Stromdichte von 4—5 Amp. auf 100 qcm. Es wird mit Stromüberschuß gearbeitet, um vollständige Reduktion zu sichern. Die Kathodenflüssigkeit wird mit Natriumkarbonat neutralisiert, das Wasser im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur verdampft und das Glykol im Vakuum fraktioniert. Die Ausbeute an Dioxykörper beträgt mehr als 50 Proz. der Theorie. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Französisches Patent 467164. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges. Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden aus roher Viskose mittels warmer Mineralsäure. Das britische Patent 17503 vom Jahre 1902 empfiehlt Schwefelsäure von 10 pCt. zum Verspinnen roher Viskose, der abgeschiedene Schwefel wird durch nachträgliche Behandlung mit Schwefelnatrium entfernt. Das Verfahren hat jedoch keine Anwendung gefunden, denn die entschwefelten Fäden waren brüchig und wenig glänzend. Derselbe Erfinder gab in der deutschen Patentschrift 200023 vom 23. IV. 1907 an, daß das Verspinnen roher Viskose mit Schwefelsäure nicht möglich ist, er empfiehlt eine vorherige Fällung und besondere Reinigung in der rohen Viskose. Andere Erfinder (brit. Pat. 2529 vom 31. I. 1902) hatten auch schon die Unmöglichkeit erkannt, Schwefelsäure als Fällmittel für rohe Viskose zu verwenden und hatten für die Viskose vorhergehende Fällungen und besondere Reinigungsarten vorgeschlagen, um Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze als Fällbäder anwenden zu können, besonders bei 10—20° C. In der Patentschrift 187947 vom 2. V. 1905 wird zum erstenmale ein anderes Mittel angewendet, welches die Verwendung von Schwefelsäure zum Verspinnen von roher Viskose gestattet. Es besteht in dem Zusatz einer geeigneten Menge Salz, um die Zersetzung weniger heftig zu machen und die Fadenbildung unter günstigeren Bedingungen vor sich gehen zu lassen. Später fand man, daß Glukose und andere organische Körper auf die Säure und infolgedessen auf die damit erzeugten Fäden eine analoge Wirkung ausüben wie die Salze. Man hat ferner die überraschende Feststellung gemacht, daß man Rohviskose mit Schwefelsäure ohne irgendwelchen Zusatz verspinnen kann. Nach der vorliegenden Erfindung erreicht man dies durch Verwendung roher Viskose, die verhältnismäßig weit gereift ist. Man läßt die Viskose 8 Tage bei 15—20° C. ruhen, filtriert sie, besonders mehrere Male und preßt in Schwefelsäure von etwa 20 pCt., die auf 40° C. erwärmt ist. Man wickelt auf Spulen auf und wäscht gleichzeitig oder später mit warmem Wasser, trocknet unter Spannung und entschwefelt in der bekannten Weise. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 40 m und man braucht kein besonders langes Bad, die normale Länge von 10—15 cm für das Bad ist reichlich ausreichend. Man erhält glänzende Fäden von guter Struktur. S.

Französisches Patent 467165. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges. Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden aus roher Viskose mittels warmer Mineralsäure. Auch die vorliegende Erfindung bezieht sich wie das Patent 467164 darauf, rohe Viskose ohne Zusätze mit Säure zu verspinnen. Die ungefähr 4 Tage oder mehr bei 15—20° C. gereifte rohe Viskose, die der Phase C_{15}—C_{18} entspricht, wird in Schwefelsäure von 10 pCt. bei Temperaturen von 25° C. oder höher oder in die Lösung einer anderen Mineralsäure von äquivalenter Konzentration gepreßt und man läßt den Faden nur auf einer Länge von 3 cm durch das Bad gehen. Man wickelt dann den Faden auf geeignete Spulen oder dergl. auf und wäscht ihn dabei oder nachher mit warmem Wasser. Der Faden wird dann unter Spannung getrocknet und in der gebräuchlichen Weise entschwefelt. Die zu verspinnende Viskose wird vorher filtriert, die Abzugsgeschwindigkeit beträgt etwa 40 m. Man erhält glänzende Fäden von guter Struktur. Die angegebene Konzentration und Temperatur der Säure sind dem Alter der verwendeten Viskose angepaßt, bei junger Viskose ist die Säurekonzentration verhältnismäßig schwach und demgemäß muß die Temperatur herabgesetzt werden. S.

Französisches Patent 468380. P. Jollot. Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden aus Zellulose. Fäden aus Baumwolle, Leinen, Hanf usw. werden in Strängen oder Spulen in Alkalizellulose wie bei der Mercerisierung oder Similisierung übergeführt. Die Alkalizellulose wird dann mit Schweizerscher Lösung oder Schwefelkohlenstoff so behandelt, daß die Fäden sich noch nicht lösen, sich aber ausziehen lassen. Dieses Ausziehen geschieht dann wie bei der Mercerisierung oder Similisierung durch Spannen. Die unter Spannung erhaltenen Fäden werden dann in Zellulose zurückverwandelt und gereinigt. Die geschilderte Behandlung sichert das Durchscheinen und die Regelmäßigkeit der die Fäden bildenden Fasern, diese besitzen einen der künstlichen Seide ähnlichen Glanz. Man nimmt Baumwollstränge, spannt sie und behandelt mit Natronlauge von 42° B. einige Minuten. Danach taucht man die immer noch gespannten Fäden in Schwefelkohlenstoff. Diese Behandlung dauert je nach der Dicke und der Drehung der Fäden. Die Umwandlung der Alkalizellulose in Xanthat gestattet das Strecken der Fäden je nach dem gewünschten Glanze. Während des Streckens wird regeneriert, entschwefelt, gebleicht usw. S.

Wirtschaftliche Rundschau.

Amtliche Zolltarifauskünfte und -Entscheidungen in Deutschland. Tarifnummer 260. Starköl. Zollsatz 12 M., vertragsmäßig 7,50 M. für einen Doppelzentner Rohgewicht. Die als Starköl bezeichnete, angeblich aus den bei der Reinigung der Mineralöle entstandenen Waschwässern gewonnene Ware nach Art der vorgelegten Probe stellt sich nach ihrer äußeren Beschaffenheit als ein dunkelrotbraunes, sehr zähflüssiges, dickes Oel, von schwach mineralölartigem Geruch dar. Mit Wasser geschüttelt, gibt die Ware eine hellbraune, beständige Emulsion, die alkalisch reagiert. Die chemische Untersuchung hatte folgendes Ergebnis: Dichte der Ware bei 15° C. 0,951. Zusammensetzung der Ware: Unverseifbares (Mineralölkohlenwasserstoffe) 83,0 Proz. (gewonnen nach Hönig und Spitz), saure Bestandteile (petrolätherlöslich) 9,6 Proz., (gewonnen aus der bei der Bestimmung des Unverseifbaren erhaltenen Verseifungslauge). Asche 5,3 Proz., Wasser und bis 105° C. flüchtige Stoffe etwa 2,0 Proz.; Reaktion auf Harzöl und Harzsäuren = negativ (keine Violettfärbung). Das Unverseifbare hatte das Aeußere eines Mineralschmieröls, war rotbraun gefärbt, roch mineralölartig und war bedeutend leichtflüssiger als die ursprüngliche Ware. Mit Wasser war es nicht mehr emulgierbar. Bei 15° C. schied es kein Paraffin aus. Die petrolätherlöslichen Säuren (9,6 Proz.) waren dunkelbraun gefärbt, sehr zähflüssig-ölig mit schwachem Naphthensäuregeruch. Das Kupfersalz löste sich mit schwach hellgrüner Farbe in Petroläther. Die Verseifungszahl dieser Säuren betrug 94, entsprechend einem mittleren Molekulargewicht von 600. Die Asche der Ware löste sich zu etwa 90 Teilen v. H. in Wasser und enthielt außer geringen Mengen Eisenoxyd und Kalk hauptsächlich Sulfate neben Chloriden und Karbonaten der Alkalien. Die Ware ist wegen ihres verhältnismäßig hohen Gehaltes an naphthensauren Salzen (Naphthenseifen) als Schmiermittel nach der Tarifnummer 260 zum Zollsatz von 12 M., vertragsmäßig 7,50 M. für einen Doppelzentner Rohgewicht zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Schmiermittel", Ziffer 2. Verwendungszweck: Herstellung von Wagenfett. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Tarifnummer 260. Sielfett. Zollsatz 12 M., vertragsmäßig 7,50 M. für einen Doppelzentner Rohgewicht. Ein schmutzig-graubraunes, übelriechendes Fett, das mittels besonderer Vorrichtung aus dem Abwaschwasser von Speiseanstalten des Hamburger Freihafens gewonnen wird. Die chemische Untersuchung ergab: Wasser 60,7 Proz., Schmutz 2,8 Proz., Fett 36,5 Proz. Das Fett hat die Säurezahl 156 und die Verseifungszahl 198. Das Unverseifbare beträgt 0,8 Proz., die Refraktometerzahl der Fettsäuren 39,8 bei 40° C., die Jodzahl 41,9. Das Fett ist im wesentlichen tierischen Ursprungs, besteht zu $^3/_4$ aus freien Fettsäuren und ist daher stark zersetzt. Die Ware ist nach dem Gutachten des Fleischbeschauamtes I in Hamburg ungenießbar. Zollpflichtig nach der Tarifnummer 260 als Schmiermittel mit 12 M., vertragsmäßig 7,50 M. für einen Doppelzentner Rohgewicht. Zur Herstellung von Seife oder Lichten kann die Ware gegen Ueberwachung der Verwendung nach der Tarifnummer 130 zum Zollsatz von 2 M. für einen Doppelzentner abge-

lassen werden. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Fette", Anmerkung 6 und Stichwort „Schmiermittel", Ziffer 2. Verwendungszweck: Herstellung von Seife. Herstellungsland ist der Freihafen Hamburg.

Tarifnummer 343. Azetylzellulose-Lösung. Zollsatz 25 M. für einen Doppelzentner. Die vorgelegte Warenprobe ist eine klare, gelbliche, schwere Flüssigkeit. Sie besteht nach der Angabe des Fragestellers aus Azetylzellulose, die vorzugsweise mit Chlorderivaten des Azetylens, Aethylens und Aethans, wie Trichloräthan, Tetrachloräthan usw., rohem Holzgeist, Rohazeton usw. versetzt ist. Das Erzeugnis soll in verschiedenen Farbtönen geliefert werden. Nach dem Gutachten der Großherzogl. Bad. Chemisch-Technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe sind die Angaben des Fragestellers über die Zusammensetzung der Azetylzellulose-Lösung zutreffend. Auf Metalle, sowie auf aufsaugende Stoffe, wie Holz, Papier, Leder, Leinwand oder dergl., aufgestrichen, erzeugt die Ware einen außerordentlich haltbaren, gegen äußere Einflüsse schützenden, sehr festen Ueberzug und verhält sich hierin wie ein Lack. Der wesentliche Bestandteil der Ware ist die Azetylzellulose, die zwar noch kein Zellhorn ist, aber dem aus Nitrozellulose hergestellten Zellhorn in mancher Beziehung gleicht und ihm in der Hitzebeständigkeit sogar überlegen ist. Da unter die Tarifnummer 343 auch Auflösungen von Zellhorn fallen (Zaponlack), so erscheint es gerechtfertigt, die dem Zaponlack nach seinen Eigenschaften und der Beschaffenheit ähnliche Azetylzellulose-Lösung dieser Nummer zu unterstellen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Zaponlack". Verwendungszweck: Isolation und Imprägnieren von Papier, Stoffen usw. Herstellungsland ist die Schweiz.

Tarifnummer 390. Sal-Hyeolin. Zollfrei. Eine graue, milchige Flüssigkeit, die stark nach Kreosot riecht, und die nach dem Gutachten des Medizinalamtes in Hamburg nicht als Arzneiware zubereitet, sondern nur als Desinfektionsmittel zu verwenden ist. Die chemische Untersuchung ergab: Steinkohlenteeröl (Kreosotöl) 60,0 Prozent, Leim 4,6 Prozent, Wasser 35,4 Prozent. Aether, Weingeist und Seife sind in der Ware nicht vorhanden. Zollfrei nach der Tarifnummer 390 mit den handelsüblichen Umschließungen, wie Holzfässern, Eisenfässern und Eisenblechtrommeln. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Desinfektionsmittel" Ziffer 1b. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 640. Spiegelplatte Perfekt aus Zellhorn. Zollsatz 200 M. für einen Doppelzentner. Die Ware, die dazu dient, photographischen Bildern ein dem Spiegelglanz ähnliches Aussehen zu geben, besteht aus einer weißen rechteckigen Platte (ungefähr 21 × 26 cm) aus mattiertem Zellhorn, um die ein baumwollenes, etwa 60 cm langes und 23 cm breites, an den Schmalseiten abgerundetes Gewebe herumgeschlagen ist. Das Gewebe ist auf der Innenseite mit Kautschuk überstrichen und wird an der Umlegekante durch die Messingklammern mit der Zellhornplatte zusammengehalten. Auf der Vorderseite der Ware befindet sich auf dem Gewebe neben der Bezeichnung „Sanderson-Patent Spiegelplatte Perfekt" D. R. P. die Gebrauchsanweisung aufgedruckt. Hiernach kennzeichnet sich die Ware als ein zusammengesetzter Gegenstand aus einem mit Kautschuk überstrichenen Gewebe und einer Platte aus Zellhorn. Sie ist wegen des Zellhornbestandteiles als Zellhornware zollpflichtig. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Zellhornwaren" und Vorbemerkung 10 Absatz 2. Verwendungszweck: Behandlung photographischer Abzüge. Herstellungsland ist Großbritannien.

Tarifnummer 602 und 670. Einfuhr von Elfenbein- und Galalithmassen unter irreführender Erklärung. Bei einer Königl. Preuß. Zollstelle gingen in letzter Zeit Postsendungen ein, welche nach den beigegebenen Inhaltserklärungen Beinwaren enthalten sollten. Absender war eine Firma in Wien. Bei der Abfertigung ergab sich, daß die Pakete Zigarren- und Zigarettenspitzen enthielten, die nicht aus Bein, sondern aus Elfenbein oder Elfenbeinnachahmung bestanden; teilweise war eine solche Nachahmung nicht zu erkennen, wodurch eine Täuschung der Abfertigungsbeamten um so leichter möglich gewesen wäre. Der Stoff, aus dem die nicht elfenbeinernen Spitzen hergestellt waren, wurde als Galalith festgestellt. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß auch anderwärts der Versuch gemacht werden wird, die fragliche Ware unter der irreführenden Erklärung Beinwaren einzuführen.

Tarifnummer 237. Wärmeschutzmasse. Zollfrei. Eine weiße, das Aussehen von kurzfaseriger Baumwolle zeigende, sich erdig anfühlende und zwischen den Fingern zerreibbare Masse, die sich als Schlackenwolle darstellt. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Schlackenwolle". Verwendungszweck: Wärmeschutzmittel für Dampfrohrleitungen. Herstellungsland ist Großbritannien.

Tarifnummer 317. Phenyloxyd. Zollfrei. Die bemusterte, Phenyloxyd genannte Ware besteht aus wasserhellen durchsichtigen Kristallen von geraniumartigem Geruche. Nach dem Gutachten des Amtschemikers lösen sich die Kristalle der Probe leicht in Weingeist, sehr leicht in Aether, nicht aber in Wasser. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 28° C., sie siedet bei 252° C. Die Ware entspricht der Bezeichnung Phenyloxyd. Sie hat die chemische Zusammensetzung „$C_6H_5OC_6H_5$ wird auch als Phenyläther oder Diphenyläther bezeichnet und stellt eine einheitliche, aus Destillationserzeugnissen des Steinkohlenteers hergestellte chemische Verbindung dar. Alkohole oder andere Erzeugnisse des Gärungsgewerbes sind zu ihrer Herstellung nicht benutzt worden. Phenyloxyd ist deshalb nach der Tarifnummer 317 zollfrei zu belassen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Steinkohlenteerstoffe" und Anmerkung dazu. Verwendungszweck: Herstellung von neuen Phenylverbindungen für die Filmfabrikation. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 408. Strohstoff (Stroh-Kunstseide). Zollsatz 1000 M. für einen Doppelzentner. Die Strohstoff- (Stroh-Kunstseide) genannten Stoffmuster sind verschiedenartig gefärbte, nicht broschierte, im Stück als Meterware eingehende, etwa 44 cm breite Gewebe. Kette und Schuß sind nach der Art der sogenannten Baumwollensparterie hergestellte Waren aus Kunstseide, d. h. bandartige, durch nachträgliches Zusammenkleben einzelner Fäden hergestellte Streifen von verschiedener Breite. Die Muster sind in Köperbindung gewebt. Der Zwischenraum zwischen den Kettfäden ist größer als die Dicke der Kettfäden, zugleich ist auch der Zwischenraum zwischen den Schußfäden größer als die Dicke dieser Fäden. Das Gewicht eines Quadratmeters Gewebefläche beträgt bei sämtlichen fünf Proben mehr als 20 Gramm. Die bemusterten Waren sind als anderweit nicht genannte undichte Gewebe aus Kunstseide zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gewebe" Ziffer 1g Absatz 1 und Allgemeine Anmerkung 4 zu Ziffer 1 bis 10. Verwendungszweck: Herstellung von Damenhüten. Herstellungsland ist die Schweiz.

Tarifnummer 412. Damenhutborten mit Kunstseide. Zollsatz 450, vertragsmäßig 80 M. für einen Doppelzentner. Die Proben kennzeichnen sich als Hutgeflechte aus nach Art der sogenannten Baumwollensparterie hergestellte Waren von Kunstseide, im Stück als Meterware eingehend. Zur Verstärkung sind in der Längsrichtung Baumwollenfäden hindurchgezogen, die jedoch einen die Ware kennzeichnenden Bestandteil des Geflechtes nicht bilden. Die Geflechte sind als Geflechte aus nach Art der sogenannten Baumwollensparterie hergestellten Waren teilweise aus Kunstseide nach der Tarifnummer 412 zum Satze von 450 M., vertragsmäßig 80 M. für einen Doppelzentner zu verzollen. Verwendungszweck: Herstellung von Damenhüten. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

(Fortsetzung folgt.)

Personalnotizen.

Geh. Oberregierungsrat Prof. Dr.-Ing. **Adolf Martens**, Direktor des Kgl. Materialprüfungsamtes, ist am 24. Juli in Berlin-Lichterfelde im Alter von 64 Jahren gestorben.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12q. D. 29328. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus 1- oder 2-Oxynaphthalinmonosulfosäuren und Formaldehyd. — Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoff-Gesellschaft m. b. H., Karlsruhe. — 30. VII. 13.

75d. P. 31992. Verfahren zum Ueberziehen von Gegenständen mit einer perlmutterartigen Schicht, namentlich bei der Herstellung unechter Perlen, mittels Lösungen von mit Fischschuppen vermischten Klebstoffen. — Jean Paisseau, Paris. — 2. XII. 13. (Frankreich 26. IX. 13.)

3e. M. 55064. Künstliche Feder und Verfahren und Vorrichtung zu ihrer Herstellung. — Franz Medisch, Wien. — 3. II. 14.

29b. V. 12178. Verfahren zur Herstellung von glänzenden Fäden aus weit gereifter Viskose mittels Mineralsäure. — Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld. — 26. XI. 13.

55c. V. 11475. Verfahren zur Behandlung von Ketone enthaltenden Ligno-Zellulosen. — Anton Regnouf de Vains und Johann Friedrich Thorne Peterson, Paris. — 25. II. 13.

Erteilungen:

39b. 612240. Aus Lederabfällen chemisch präpariertes künstliches Leder, zum Absatzbau verwendbar. — Adam Scherer und Erwin Scherer, Pirmasens. — 26. VI. 14.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. September 1914 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.-, Ausl. M. 22.-, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redakt. an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bez. sow. für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heyse-Str. 26. | 4. Jahrgang Nr. 17

Soll man Gebrauchsmuster sofort eintragen lassen?

Von Regierungsbaumeister a. D. Georg Seifert, Patentanwalt, Berlin.

Bekanntlich willigt das Patentamt auf Antrag ohne weiteres darin ein, die Eintragung und Bekanntmachung des Gebrauchsmusters auf drei Monate auszusetzen. Auf einen zweiten Antrag wird diese Frist auf nochmals drei Monate verlängert, so daß, die Prüfungszeit eingerechnet, das Gebrauchsmuster fast sieben Monate unveröffentlicht bleibt.

Von dieser Möglichkeit der Aussetzung der Bekanntmachung wird nun nicht in dem Maße Gebrauch gemacht, wie man es nach den Vorteilen der Einrichtung erwarten müßte. Die Firmen, welche die Aussetzung bevorzugen, tun dies allerdings dann regelmäßig. Das Für und Wider soll im folgenden betrachtet werden.

Ein Nachteil sei vorweg erledigt. Der Schutz gegen Nachahmungen beginnt erst mit der Eintragung, nicht schon mit der Anmeldung. Das hat natürlich in der Regel nichts zu sagen, da in der ersten Zeit das Muster nicht von der Konkurrenz nachgebaut wird, weil diese erst die Sache kennen lernen und den Erfolg sehen will. Außerdem ist jederzeit der Antrag auf Aussetzung zurückzunehmen, so daß das Gebrauchsmuster sofort eingetragen wird. Selbstverständlich verschiebt die Aussetzung nicht auch den Schutzbeginn gegenüber Veröffentlichungen und gegenüber späteren Anmeldern. Dieses Prioritätsrecht haftet immer am Anmeldetage.

Zu unterscheiden ist bei Beantwortung der im Titel aufgeworfenen Frage, ob der Anmelder Einzelerfinder ist, der das Gebrauchsmuster einer ausführenden Firma verkaufen oder in Lizenz vergeben muß, oder eine solche Firma selbst.

Dem Einzelerfinder liegt natürlich daran, mit einem eingetragenen Gebrauchsmuster und nicht nur mit einem angemeldeten aufwarten zu können, denn ist schon das Gebrauchsmuster ein unsicheres Recht, so macht das D.R.G.M. a. einen noch zweifelhafteren Eindruck. Der Reklamewert eines D.R.G.M. ist zweifellos größer als eines D.R.G.M. a. Im Grunde genommen ist dieser Zweifel nicht berechtigt, denn jedes Muster wird, wenn es nur formal in Ordnung ist, eingetragen. Aber es gibt immer noch Leute, die sich für die Rechtsgültigkeit des Gebrauchsmusters darauf berufen, daß das Patentamt es doch geprüft und eingetragen habe, und es gibt immer noch Leute, bei denen dies Eindruck macht.

Außerdem kann der Gebrauchsmusterinhaber die leise Hoffnung haben, daß auf Grund der Eintragung interessierte Firmen an ihn herantreten würden, um ihm die Erfindung abzukaufen. Diese Hoffnung ist allerdings regelmäßig trügerisch, nur in Ausnahmefällen wird unaufgefordert eine Firma sich an einen unbekannten Gebrauchsmusterinhaber wenden. Die Zusendungen, welche er erhält, stammen nicht von solchen, die bereit sind, seine Börse zu füllen, sondern sie möglichst gründlich zu leeren.

Abgesehen von dem Fall des Einzelerfinders sollte aber die Aussetzung der Eintragung das Normale sein. Betrachten wir die Wirkungen der Eintragung: der Titel wird im Reichsanzeiger bekannt gemacht und gilt als druckschriftliche Veröffentlichung. Gleichzeitig werden die Unterlagen in der Auslegehalle des Patentamtes jedermann zugänglich gemacht, und es beginnt sein allgemeines Anschauen, Abschreiben und Abzeichnen. Dieses Abschreiben geschieht berufsmäßig, und auf diesem Wege lassen sich alle Firmen, die bestrebt sind, auf der Höhe zu bleiben, sofort davon Kenntnis geben, was überhaupt auf ihrem Arbeitsfeld neu herauskommt. Auch Zeitschriften berichten regelmäßig über die Neuerungen.

Es liegt auf der Hand, daß für den Fabrikanten, der selbst seine geschützte Neuerung ausführt, in jedem Falle die sofortige Veröffentlichung eine schädliche Beigabe ist. Niemand wird seine Konstruktionszeichnungen der Konkurrenz ins Haus schicken. Hier ist es aber fast so, denn bei einem Gebrauchsmuster genügt nicht das Schema, sondern eine der Wirklichkeit ziemlich nahe kommende Wiedergabe der Konstruktionseinzelheiten. Bei einem Patent ist man in dieser Beziehung besser daran.

Es beweist auch gar nichts, daß ja durch die Ausführungen selbst der Gegenstand offenkundig würde, im gesetzlichen Sinne sogar viel „offenkundiger" als durch das Gebrauchsmuster. Denn von diesem gilt, wie gesagt, nur der Titel als Veröffentlichung. In Wirklichkeit ist aber das Verhältnis umgekehrt. Sind es nicht gerade in die Augen springende Neuerungen, so dauert es immer eine gewisse Zeit, bis die Konkurrenz aus den gelieferten Maschinen usw. die vorteilhaften Konstruktionsänderungen heraus hat. Denn nur auf Umwegen kann die Konkurrenz von den Neuerungen erfahren, während sie sie sonst im Patentamt unmittelbar und im Extrakt erfährt. Auch die Ankündigungen dieser und jener besonders vorteilhaften Neuerung schickt der Gewerbetreibende natürlich nur an Kunden, und wenn möglich nicht alle Einzelheiten beschreibend.

Wenn also schon durch die eigenen Ausführungen die Gefahr einer Bekanntgabe weit geringer ist als die Gebrauchsmustereintragung, so ist dann erst recht kein Grund zu einer beschleunigten Eintragung vorhanden, wenn der Fabrikant selber noch nicht an die Ausführung geht. Denn das Gebrauchsmuster kann und wird zu Umgehungen reizen und zu Verbesserungen anregen. Diese Verbesserungen können, unbeschadet des schon vorhandenen Gebrauchsmusters, zum Patent oder auch zum Gebrauchsmuster angemeldet werden. An sich ist sogar möglich, dasselbe Gebrauchsmuster noch einmal anzumelden. Dieses zweite wird dann erst nach Ablauf des ersten voll rechtskräftig, nur wenn widerrechtliche Entnahme nachzuweisen ist, könnte gegen den zweiten Gebrauchsmusterinhaber vorgegangen werden.

Die Ueberlegung, ob er nicht selber auf denselben Gegenstand ein Patent in Deutschland oder im Ausland nachsuchen will, sollte den Erfinder in der Regel veranlassen, die Eintragung aussetzen zu lassen. Zwar würde für Deutschland ein rechtsgültiges Patent nur gehindert sein, wenn die Neuerung schon im Titel des Gebrauchsmusters offenbart ist, aber, wie geschildert, sind auch andere Veröffentlichungen recht wohl möglich. Für eine Anmeldung im Ausland bildet bei einigen Staaten die Auslegung des Gebrauchsmusters ein nicht wieder gut zu machendes Hindernis. Das ausländische Patent ist schon bei der Anmeldung ungültig. So z. B. in Frankreich, Holland. Nach dem nicht sehr philosophischen, aber praktischen Grundsatz „Nützt es nichts, so schadet es doch nichts" sollte man sich immer die Entscheidung vorbehalten.

Ein zweiter wichtiger, mit der Aussetzung der Bekanntmachung verbundener Vorteil ist der, daß bis dahin das Gebrauchsmuster in Beschreibung und Schutzanspruch geändert oder völlig zurückgezogen werden kann. In letzterem Falle wird die Gebühr von Mk. 15.— zurückgezahlt, da diese nicht Anmelde-, sondern Schutzgebühr ist. Man hat es also in dieser Weise in der Hand, sich eine kostenlose Priorität eine Zeitlang zu sichern.

Abänderungen des Gebrauchsmusters sind in dem Umfange gestattet, als dadurch nicht zu den ursprünglichen Unterlagen wesentlich Neues hinzukommt. Man kann infolgedessen aus der Anmeldung andere Gebrauchsmuster abzweigen, die Beschreibung berichtigen und, was sehr wichtig ist, die Schutzansprüche ändern, entweder einschränken oder verallgemeinern, statt eines mehrere Ansprüche aufstellen usw. Wenn nur das alles schon aus den ursprünglichen Unterlagen zu entnehmen ist, so sind diese Aenderungen ohne Verschiebung der Priorität zulässig.

Einen sehr lehrreichen Fall erlebte ich. Ein Anmelder ließ sich eine Neuerung an einem Magnetzündapparat schützen, das Gebrauchsmuster aber noch nicht eintragen. Ein zweiter Unternehmer baute zeitlich etwas später, aber unabhängig von dem ersten eine auf demselben Konstruktionsgedanken beruhende Neuerung, welche nur in der Ausführung etwas anders war, meldete sie auch zum Gebrauchsmuster an und ließ dasselbe sofort eintragen. Dem ersten wurde infolgedessen sofort die fremde Ausführungsform bekannt, er prüfte seine eigene Anmeldung noch einmal und gelangte zu der Erkenntnis, daß beiden Ausführungen ein übergeordneter Konstruktionsgedanke innewohnte, welchen er, ohne zu seiner Gebrauchsmusterbeschreibung etwas Neues hinzutun zu brauchen, jetzt als ersten und Hauptschutzanspruch wählte. So wurde auch das Gebrauchsmuster eingetragen.

Damit war es ihm gelungen, das zweite eingetragene Gebrauchsmuster von seinem abhängig zu machen, was nach der ersten Form seines Schutzanspruches nicht einwandfrei auf der Hand lag.

Daß durch die vorschnelle Eintragung sich der zweite Inhaber selber stark geschädigt hat, ist in diesem Fall besonders kraß ersichtlich.

Für die baldige Eintragung wird folgendes geltend gemacht: Infolge der Bekanntgabe an die Konkurrenz kann der Anmelder erwarten, daß etwa entgegenstehende Schutzrechte seinem Gebrauchsmusterrecht von dem Schutzinhaber entgegengehalten werden und er auf diese Weise erfährt, ob er überhaupt sein Muster ausführen darf.

Diese Erwartung ist doch recht fragwürdig. Denn einmal erfährt nicht jeder Schutzinhaber von der Eintragung und zweitens ist niemand dazu verpflichtet, von vornherein den Nachahmer auf sein Schutzrecht aufmerksam zu machen. Es wird allerdings von vielen Firmen wechselseitig so gehalten, daß man sich sofort bei Eintragung auf eigene Schutzrechte, Vorbenutzungsrechte usw. aufmerksam macht. Aber vorteilhaft ist dies bei weitem nicht immer. Im Gegenteil, es erscheint zuweilen gewinnversprechender, den zweiten ruhig erst Kosten für die Einführung seiner Neuerung aufwenden zu lassen, ihm ruhig erst die Einrichtungen dazu treffen zu lassen und dann mit einem Lizenzangebot an ihn heranzutreten. Entschädigungen für die geschehenen Gebrauchsmusterverletzungen wird man natürlich nicht erwarten dürfen, wenn der Nachbenutzer gutgläubig ist. Wohl aber wird derselbe zu einer Einigung mehr bereit sein, wenn er andernfalls einen gut eingeführten Gegenstand verändern oder fallen lassen muß und wenn er seine eingerichtete Fabrikation ändern muß.

Will man sich vergewissern, ob eine beabsichtigte Neuerung schon geschützt ist oder nicht, so ist immer noch der beste Weg, sie selber zum Patent anzumelden und gleichzeitig eine Nachforschung anstellen oder von einem Patentanwalt anstellen zu lassen. Auf diese Weise erlangt man durch die amtliche und private Prüfung soweit Sicherheit, wie sie bei dem unendlichen Material, welches vorliegt, überhaupt nur erreicht werden kann.

Wir kommen also zu dem Schluß, daß es bis auf Ausnahmen für den Gebrauchsmusterinhaber immer vorteilhafter ist, die Eintragung und Bekanntmachung erst nach einiger Zeit erfolgen zu lassen.

Verfahren zur Herstellung von Faktis und anderen Kautschukersatzstoffen.

Zusammengestellt von Dr. S. Halen.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent	Verfahren bezw. Vorrichtung
Dr. Alexander u. Posnansky in Köpenick b. Berlin	D. R.-Patent Nr. 235 594 (24. XI. 08.)	Man unterbricht die Einwirkung von Schwefel oder Chlorschwefel auf fette Oele durch Abkühlung, sobald die Masse in einen plastischen, knetbaren oder mehr oder minder zähflüssigen Zustand übergegangen ist, formt aus der Masse eventuell in Mischung mit anderen Stoffen Gegenstände und läßt dann die Faktisbildung vor sich gehen.
Léon Turcat und Georges Nuth in Neuilly-sur-Seine, Frankreich	D. R.-Patent Nr. 239 002 (16. 10. 09.), franz. Patent Nr 435 650, brit. Patent Nr. 29 278/1911	Man läßt Ammoniak oder Amine oder Stoffe, die leicht solche abspalten, auf die Reaktionsprodukte von Halogenschwefelverbindungen bei über 60° C einwirken und zwar in Gegenwart von die Reaktion begünstigenden Stoffen = polymerisier- und vulkanisierbare Massen.
E. Rouxville in Paris	D. R.-Patent Nr. 241 056 (17. VII. 07.)	Die Reaktionsprodukte des Terpentinöls mit Schwefelsäure oder Mischungen aus Cymol, Terpinolen, Colophen und Camphen werden mit aus Oelen durch Oxydation gewonnenen Faktis zusammengearbeitet = Kautschukersatz.
Dr. Leon Lilienfeld in Wien	D. R.-Patent Nr. 246 443 (11. I. 1910), brit. Patent Nr. 636/1910	Chinesisches Holzöl bezw. Holzölfettsäuren oder deren Substitutionsprodukte, Ester oder Salze werden mit Amidoderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe oder deren Abkömmlingen in Gegenwart geeigneter Kondensationsmittel erhitzt = Kautschuk-, Guttapercha- oder Balataersatz.
Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M.	D. R.-Patent Nr. 251 371 (7. VIII. 10.)	Die durch Oxydation verdickten trocknenden Oele werden mit nicht oxydierend wirkenden Säuren oder säurereagierenden Salzlösungen behandelt = faktisähnliche Massen.
Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk in Charlottenburg	D. R.-Patent Nr. 252 193 (18. XII. 10.)	Ungesättigte Fettsäuren, die mehr als eine doppelte Bindung oder alkoholische Hydroxylgruppen enthalten, werden mit Schwefel oder schwefelabspaltenden Mitteln mit oder ohne Zusatz von Kondensations- oder Lösungsmitteln behandelt = faktisähnliche Massen.
Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M.	D. R.-Patent Nr. 252 705 (6. VII. 10.), franz. Patent Nr. 444 026, amerik. Patent Nr. 1 031 837	Oxydierte Oele werden in Gegenwart von Kondensationsmitteln mit Formaldehyd oder Formaldehyd entwickelnden Stoffen behandelt = Kautschukersatz.
Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M.	D. R.-Patent Nr. 253 517 (7. VIII. 10.), Zusatz zu Patent Nr. 252 705	Im vorhergehenden Verfahren werden Gemische von oxydierten Oelen und Phenolen eventuell unter Zusatz indifferenter oder füllender Stoffe verwendet = Kautschukersatz.
Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M.	D. R.-Patent Nr. 253 518 (7. VIII. 10.), Zusatz zu Patent Nr. 252 705, franz. Patent Nr. 15 927, Zusatz zu Patent Nr. 444 026	In dem Verfahren des Hauptpatentes werden an Stelle von Formaldehyd andere Aldehyde oder wie solche wirkende Stoffe (Stärkemehl, Zucker [Glykose, Lävulose usw.]) verwendet = Kautschukersatz.
Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim. a. M.	D. R.-Patent Nr. 253 519 (7. VIII. 10.), Zusatz zu Patent Nr. 252 705	In den vorhergehenden Verfahren werden dem Reaktionsgemisch vor der Kondensation pflanzliche oder tierische Eiweißstoffe oder eiweißhaltige Stoffe zugesetzt = Kautschukersatz.
Rubber Substitute (1910) Limited in London	D. R.-Patent Nr. 255 703 (4. IV. 11.), franz. Patent Nr. 428 433, amerik. Patent Nr. 1 073 527	Aus Oelen, Chlorschwefel in Buttersäure eingeweichter Zellulose, Harzen und Neutralisationsmitteln wird ein Gummiersatz hergestellt.
Dr. Walter Meusel in Berlin-Treptow	D. R.-Patent Nr. 258 900 (9. V. 12.)	Aus trocknenden oder halbtrocknenden fetten Oelen (Leinöl, Hanföl, Rizinusöl) werden unter Zusatz von fein verteiltem Zink, Kalzium, Aluminium, Magnesium oder Ferrum reductum kautschukartige Stoffe hergestellt.
Rudolf Reinecke in Frankfurt a. M. und Metall- u. Isolier-Werke G. m. b. H. in Meiningen	D. R.-Patent Nr. 259 787 (27. I. 12.	Die durch Kochen gemahlener Gummiabfälle mit Oel erhaltene leimartige Masse wird mit Füllstoffen (Schiefermehl, Ledermehl usw.), geringwertigen Oelen (Abfallölen) und Schwefel gemischt, vulkanisiert und gemahlen, worauf nach Zusatz von Kautschukersatzstoffen (Guayule, Balata usw.), Oelen, Wachsen, Harzen und Schwefel zum zweiten Male vulkanisiert wird = Hartgummiersatz.
Dr. Leon Lilienfeld in Wien	D. R.-Patent Nr. 259 840 (29. VI. 12.), Zusatz zu Patent Nr. 246 443, österr. Patent Nr. 54 719, brit. Patent Nr. 15 657/1912	Die nach dem Hauptpatent (s. o.) gewonnenen harzähnlichen oder kautschukartigen Körper werden mit gasförmigem oder gelöstem Formaldehyd behandelt oder das Verfahren in Gegenwart von Formaldehyd ausgeführt = Kautschukersatz.
Willi Ernst Reeser in Amsterdam	D. R.-Patent Nr. 261 241 (20. I. 12.), österr. Patent Nr. 62 979, franz. Patent Nr. 453 035, brit. Patent Nr. 25 912/1912	Pflanzliche oder tierische Oele werden mit Halogenen behandelt, die gebildeten Halogenwasserstoffsäuren eventuell entfernt, hierauf die Produkte mit Schwefel erhitzt und die Endprodukte mit Wasser gewaschen = Kautschukersatz.
Georges Reynaud in Paris	D. R.-Patent Nr. 262 093 (13. XII. 11.), franz. Patent Nr. 419 860, brit. Patent Nr. 27 802/1911	Chlor od. solches entwickelnde Stoffe und Wasser werden auf Terpentinöl zur Einwirkung gebracht, das zuvor in einer Masse von nicht vulkanisiertem Kautschuck verteilt worden ist.
A. R. van der Burg in Schiedam (Holland)	Schweiz. Patent Nr. 54 333	Ein Gemisch von Holzöl und Harzöl werden auf einer 200° C nicht überschreitenden Temperatur gehalten, bis eine plastische Masse erhalten wird = Kautschukersatz.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent	Verfahren bezw. Vorrichtung
Fritz Gössel und Arthur Sauer	Franz. Patent Nr. 430 183, brit. Patent Nr. 9045/1911	Sojabohnenöl wird im Gemisch mit einem anderen Oel mit Salpetersäure (1,14—1,40 spez. Gew.) bei 75—100° C behandelt oder man läßt Alkali bei 75—150° C (unter Druck) darauf einwirken oder Schwefel eventuell in Gegenwart von Luft = Kautschukersatz.
Richard Hubert Pybus und Edgar Montague Pybus	Franz. Patent Nr. 437 000	Man läßt Chlorschwefel auf ein oxydables vegetabilisches Oel und ein geeignetes Karbonat einwirken = elastische schwammartige Masse.
Karl Scherrer	Franz. Patent Nr. 438743	Man fügt zu den zerkleinerten Naphtholrückständen inerte Stoffe (Holzmehl usw.) = elastische Masse.
Henri Morin	Franz. Patent Nr. 439651	Man mischt Pfeifenton, Asbest, Schwefel u. Leinöl u kocht das Gemisch = Ebonitersatz.
John Stuart Campbell	Franz. Patent Nr. 440 865, brit. Patent Nr. 5395/1911	Man kocht Algen mit Ammoniak und setzt ein Oel sowie einen bindenden Stoff (Holzextrakt, Kaliumbichromat und Schwefel) zu und erhitzt = Kautschukersatz.
Samuel Bleck u. Salomon Benima	Franz. Patent Nr. 444062	Man kocht Fische oder dergl. in Wasser bis die löslichen Anteile herausgezogen sind, dann dampft man die Lösung ein und pulverisiert den Rückstand = Kautschukersatz.
Luis Velasquez	Franz. Patent Nr. 447 411	Man läßt Formaldehyd auf Stärke oder andere Kohlehydrate einwirken = Kautschukersatz.
Société Thomas, Bazin, Casanova & Cie.	Franz. Patent Nr. 447 904	Man verleibt einem Oel Schwefelblumen ein und setzt Chlorschwefel zu = Kautschukersatz.
René Legrand	Franz. Patent Nr. 448034	Man verleibt einem Oel Harz, Hypochlorit, Schwefel oder ein Polysulfid ein und erwärmt = Kautschukersatz.
Gaston Frétard	Franz. Patent Nr. 452 579	Man mischt ein vegetabilisches Oel mit unverbrennbarer Zellulose, Harz, Chlorschwefel und Petroleum = Kautschukersatz.
Alfred Caubel u. Paul Gounon	Franz. Patent Nr. 457 920	Gemisch aus oxydiertem Leinöl und Paraffin = Guttaperchaersatz.
Thomas Daniel Kelly in Southend-on-Sea (Essex)	Brit. Patent Nr. 8613/1911	Man mischt vegetabilische (ev. oxydierte) Oele mit Kalk oder Alkali und kocht = Kautschukersatz.
William Nelson Blakemann in New York	Brit. Patent Nr. 9023/1911	Gemisch eines fetten Oeles oder eines Derivates eines solchen mit einem chloriertem Kohlenwasserstoff oder eines Derivates eines solchen, der mehr als ein Kohlenstoffatom aufweist = plastische Masse.
Roger Desouches, Alexandre Riasse u. Albert Duron in Paris	Brit. Patent Nr. 10 420/1911	Man sättigt pulverisierte Zellulose mit Kohlenwasserstoffölen und gibt einen elastischen Stoff hinzu = Kautschukersatz.
James William Butler in Eltham (Kent)	Brit. Patent Nr. 23 210/1911	Man mischt Teer, Bitumen, Sojaöl, chinesisches Holzöl, Vaseline, Talk, pulverisierten Asbest, Magnesia, Kaurigummi, Harz und Schwefelblüte und erhitzt = Kautschukersatz.
Georges d'Almeida in Singapore	Brit. Patent Nr. 14 665/1912	Man mischt Mineralmehl Tam Ti und Nußöl Tang Ju = Kautschukersatz.
Edward Salomon Ali-Cohen im Haag (Holland)	Brit. Patent Nr. 18851/1912	Rohkautschukharze und -gummis werden mit oxydiertem vegetabilischen Oel u. Schwefel erhitzt = Kautschukersatz.
Thomas Daniel Kelly in Southend-on-Sea (Essex)	Brit. Patent Nr. 21 943/1913	Man mischt Gummiharze (aus Holz- oder Zellulosestoffen) mit einem nichttrocknenden Oel, setzt 10—30% (des Ganzen) Oel zu und erhitzt = Kautschukersatz.
Edwin Taylor in Brooklyn (New York)	Amerik. Patent Nr. 989 662	Ton wird mit Oel, das Schwefel enthält, erhitzt = Kautschukersatz.
Edwin Taylor in Brooklyn (New York)	Amerik. Patent Nr. 1 004 934	Gemisch von vulkanisiertem Oel, Ton und nitriertem Oel = Kautschukersatz.
Edwin Taylor in Brooklyn (New York)	Amerik. Patent Nr. 1 025 217	Gemisch von vulkanisiertem Oel, nitriertem Oel, Nitrozellulose und eventuell Ton = Kautschukersatz.
Nicolaus Reif in Hannover	Amerik. Patent Nr. 1 006 274	Man mischt Chlorschwefel mit Oel innig unter hohem Druck und setzt ein Neutralisationsmittel zu = Kautschukersatz.

Ueber Nitrierung von Baumwolle. In den Nummern 15 und 16 dieser Zeitschrift gelangte eine diesbezügliche Arbeit zur Publikation, welche der Redaktion vor einigen Monaten von Herrn Hans Stocker mit dem Bemerken übersandt worden war, daß es sich um eine zu Promotionszwecken im Laboratorium von Prof. Krafft-Heidelberg ausgeführte Experimentalarbeit handle, unter Mitbenützung früherer von dem Vater des Herrn Hans Stoeker angestellter Versuche.

Herr Rechtsanwalt und Notar Dr. jur. Lohmann in Berlin teilt uns nun im Auftrage des Chemikers Herrn Dr. phil. Anton Loose in Zehlendorf bei Berlin mit, daß die Stoekersche Arbeit die fast wörtliche Abschrift eines wissenschaftlichen Berichtes sei, den Herr Dr. Loose seinerzeit dem Vorstand der Deutschen Zelluloidfabrik in Eilenburg überreicht habe auf Grund von experimentellen Versuchen, die Herr Dr. Loose als Chemiker der Deutschen Zelluloidfabrik ausgeführt hat. Herr Dr. Richard Müller, Direktor der genannten Gesellschaft, hat diese Mitteilung bestätigt und das Vorgehen des Herrn Stoeker aufs schärfste verurteilt. Die Redaktion der „Kunststoffe" bedauert lebhaft, erst nachträglich von der Lage der Dinge Kenntnis erhalten zu haben. Die Arbeit ist also geistiges Eigentum des Herrn Dr. Loose.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch. (Patentklasse 8).

D. R.-Patent Nr. 277 263 vom 11. IV. 12. Dr. Leo Lilienfeld in Wien. Verfahren zur Herstellung von Kunstleder und ähnlichen Produkten. Als weich und elastisch machende Mittel bei der Herstellung von Nitrozellulose- bezw. Zelluloidkunstleder werden bisher hauptsächlich Oele und Fette bezw. deren Derivate, insbesondere aber Rizinusöl, verwendet. Es wurde gefunden, daß der vollkommene oder teilweise Ersatz der Oele und Fette, insbesondere des Rizinusöls, durch diejenigen Ester der Phenole, welche noch bei 0° C. flüssig bleiben, alle Nachteile der bekannten Verfahren aus der Welt schafft und außerdem noch neue Vorteile mit sich bringt. Vor allen Dingen ist die weichmachende Fähigkeit dieser Ester der Phenole eine viel größere, als diejenige der Oele und Fette, insbesondere des Rizinusöls, so daß die nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Kunstleder weicher, geschmeidiger, kratz- und reibechter sind als die nach den bisherigen

Verfahren hergestellten. Die mit Hilfe solcher Ester der Phenole hergestellten Nitrozellulose- bezw. Zelluloidleder sind fast geruchlos, werden beim Lagern weder steif noch brüchig und halten Temperaturen von 100° C. tadellos aus, ohne Steifheit oder Sprödigkeit zu zeigen. Ein weiterer Vorteil ist, daß die obigen Bedingungen entsprechenden Ester der Phenole an sich Lösungsvermögen für Nitrozellulose besitzen und dadurch die Mengen der anzuwendenden flüchtigen Lösungsmittel herabsetzen. Ausführungsbeispiele: Stammlösung 1. 60 Gewichtsteile Alkohol, 30 Gewichtsteile Azeton, 10 Gewichtsteile pulverförmiges Zelluloid, 10 Gewichtsteile o-Trikresylphosphat. Stammlösung 2. 60 Gewichtsteile Alkohol, 30 Gewichtsteile Azeton, 10 Gewichtsteile pulverförmiges Zelluloid, 13 Gewichtsteile o-Trikresylphosphat. Kunstleder 1. Stammlösung 1 wird mit einem Pigment (z. B. Ruß oder mit einem Lack oder dergl.) versetzt und in einer oder in mehreren Schichten auf ein entsprechendes Textilgewebe aufgetragen. Arbeitet man mit mehreren Schichten, so kann man zwischen den einzelnen Schichten satinieren bezw. kalandern. Das Pigment kann man auch von vornherein mit dem o-Trikresylphosphat anreiben. Kunstleder 2. 1. Schicht (Unterpräparation): Stammlösung 1. 2. Schicht (bestehend aus einem bis sechs Ueberzügen): Stammlösung 1 unter Zusatz eines Pigmentes oder Farbstoffes. 3. Schicht (Lackschicht): Stammlösung 2. K.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-Patent Nr. 276619 vom 24. VI. 13 (Zusatz zum Patent Nr. 273652). Anhydat-Leder-Werke A. G. in Hersfeld, Hessen-Nassau. Verfahren zum Imprägnieren von Faserstoffen aller Art. In dem Hauptpatent 273652 ist ein Verfahren beschrieben, wonach man durch Anwendung von Diffusionsvorgängen in der Lage ist, geschmolzene Massen von erheblicher Viskosität in vorbereitete Haut oder fertiges Leder einzubringen, die ohne Anwendung dieser Diffusionsvorgänge nicht eindringen können. Es ist nun gefunden worden, daß die Anwendung dieses Verfahrens nicht allein auf Leder bezw. vorbereitete tierische Haut, sondern auch auf Faserstoffe aller Art möglich ist. Man kann auf diese Weise z. B. aus sehr dichtem Filzgewebe einen so festen Stoff herstellen, daß er von echtem Leder, welches auf diese Weise imprägniert worden ist, kaum unterschieden werden kann. Will man diesem Gewebe noch eine besondere Festigkeit verleihen, so kann man vor der endgültigen Imprägnierung mit Schmelzmasse das Gewebe erst mit einer Lösung eines Zellulosederivats, wie Zelluloid, Zellit, Zellon u. a. imprägnieren, das Lösungsmittel heraustrocknen, dann von neuem z. B. mit einer Asphalt-Benzollösung imprägnieren und schließlich das Gewebe mit dieser Lösung gefüllt in eine ebenfalls in Benzol lösliche Schmelzmasse aus Petrolgoudron bringen, die dann unter Austausch der Schmelzmasse mit dem Lösungsmittel vollständig eindringen und alle Poren ausfüllen wird. Es ist ersichtlich, daß man hier sowohl mit dem zu imprägnierenden Material, wie auch mit den Imprägnierstoffen selbst wechseln kann. Man kann z. B. an Stelle von Filz gewebte Stoffe aus Wolle, Baumwolle, Hanf, Leinen, Jute usw. verwenden, ebenso wie man den Asphalt und den Petrolgoudron durch Harze, Kautschuk, Guttapercha, hochschmelzende Paraffine usw. ersetzen kann. Bedingung ist dabei nur, daß die Schmelzmasse in dem zuletzt eingebrachten Lösungsmittel, welches die Diffusion ermöglicht, löslich ist. Beispiel: Eine Anzahl Stücke von Jutegewebe werden durch sehr eng nebeneinanderliegende Nähte in vier bis zu zehn Schichten je nach Bedarf übereinander zusammengenäht. Das auf diese Weise erhaltene starke Stück wird dann in eine Lösung von Petrolgoudron in Benzol zu gleichen Teilen gelegt und nach völligem Durchdringen dieser Lösung in eine Schmelzmasse, bestehend aus 90 bis 95 Teilen Petrolgoudron und 10 bis 5 Teilen Leinölfirnis. Man kann auch an Stelle des Leinölfirnisses einen geringeren Prozentsatz von Mineralöl, z. B. Zylinderöl oder dickflüssiges Paraffin benutzen. In dieser Schmelzmasse bleibt das Gewebe während etwa 24 Stunden bei einer Anfangstemperatur von etwa 85° C. bis zu einer Endtemperatur von 100 bis 110° C. liegen, wobei allmählich fast alles Benzol aus dem Gewebe heraustritt und durch die Schmelzmasse ersetzt wird. Das fertige Stück läßt man zur weiteren Erhärtung der imprägnierten Masse noch etwa 14 Tage liegen und walzt es dann, um die auf der Oberfläche noch hervorstehenden Nähte weniger sichtbar zu machen. Es ist auf diese Weise möglich, Stücke von ganz beträchtlicher Stärke zu einem sehr festen Material zu vereinigen, welches sich für viele Zwecke, z. B. als Sohlenersatz, zu Treibriemen, als Isoliermaterial gegen Wasser, Elektrizität usw., verwenden läßt. K.

D. R.-Patent Nr. 275962 vom 15. VII. 1911. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung organischer Zelluloseester. Zellulose läßt sich in ruhendem oder gerührtem Zustande unter Zirkulation der organischen Esterifizierungsflüssigkeit viel gleichmäßiger als bei den bisherigen Verfahren esterifizieren und das Esterifizierungsmittel wird zugleich weit besser, fast erschöpfend ausgenutzt, wenn in ununterbrochenem Betriebe gearbeitet wird. Die Durchführung des Verfahrens geschieht in letzterem Falle in geeigneten Batterien von mit Zellulose gefüllten Gefäßen, durch die die Esterifizierungsmittel in geregeltem Strome stetig hindurchgeführt werden, so zwar, daß abgeschwächte Azidylierungsgemische systematisch immer wieder auf frischeres zu azidylierendes Gut zur Einwirkung gelangen. Zweckmäßig verdünnt man dabei das Esterifizierungsmittel mit solchen indifferenten Flüssigkeiten, in denen die entstehenden Zelluloseester unlöslich sind. S.

D. R.-Patent Nr. 276185 vom 29. III. 1913. Dr. Iwan Ostromißlensky in Moskau. Verfahren zur Reinigung von Isopren. Das Verfahren gründet sich auf die Beobachtung, daß die Oxydation und Polymerisation von Amylenen, z. B. von Trimethylamylen mit Hilfe irgendeines Oxydationsmittels von neutralem oder basischem Charakter und von Alkali- oder Erdalkalimetall oder einer Mischung eines Oxydationsmittels und solcher Metalle bedeutend schneller verläuft als der Vorgang der Oxydation oder Polymerisation des Isoprens mit Hilfe der gleichen Reagentien unter gleichen Bedingungen. Man kann nach diesem Verfahren die Abscheidung der Amylene vom Isopren quantitativ erreichen. Die Amylene verwandeln sich entweder vollständig in Oxydationsprodukte, z. B. Baldriansäure, oder polymerisieren sich zu schweren Oelen, Di-, Tri-, Tetraamylenen, während Isopren unverändert bleibt oder leicht aus der Mischung in reinem Zustande durch einfache Destillation ausgeschieden werden kann. Als Oxydationsmittel können mangansaures Kali, Barium- oder Benzoylsuperoxyd, Perborat, Persulfate, Perkarbonate oder dergl. verwendet werden. Man läßt z. B. eine Mischung von 5 g rohem Isopren mit 30% Amylengehalt, 10 g metallischem Natrium und 5 g Baryumperoxyd 20 Tage lang bei normaler Temperatur stehen, worauf das Isopren bei normaler Temperatur abdestilliert wird. Als Endprodukt erhält man eine chemisch reine Substanz vom Siedepunkt 34.5°. Die Ausbeute an Isopren ist beinahe theoretisch. Das Umrühren des Ausgangsgemisches beschleunigt bedeutend die Geschwindigkeit des Vorganges. Noch größere Beschleunigung wird durch Temperaturerhöhung erzielt. Die Menge des Oxydationsmittels und der Alkali- oder Erdalkalimetalle (Kalzium) kann in weiten Grenzen schwanken. Der Vorgang kann auch in Lösungsmitteln, z. B. Benzol, ausgeführt werden. S.

D. R.-Patent Nr. 277392 vom 6. V. 1913. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Cöln. Verfahren zur Darstellung disekundärer Glykole. Gesättigte aliphatische Aldehyde werden in sauren Medien an metallischen Kathoden elektrolytisch reduziert. Es werden z. B. in 900 Teile 30prozentige Schwefelsäure die durch Eisstücke auf 0° abgekühlt ist, 1000 Teile Azetaldehyd unter Rühren eingetragen und mit Wasser auf 3000 Teile aufgefüllt. Dieses Gemisch wird in den Kathodenraum eines Quecksilberelektrolyseurs von etwa 760 qcm wirksamer Kathodenfläche eingefüllt und dort bei 15—20° oder auch höherer Temperatur etwa 60 Stunden lang durch einen Strom von 20 Amp. (Stromdichte pro qdm 5,5 Amp., Stromkonzentration pro Liter 6,7 Amp.) elektrolytisch reduziert. Das 2.3-Butylenglykol kann entweder durch Neutralisation mit Kreide, Absaugen von Gips und fraktionierte Vakuumdestillation oder durch Aussalzen mit Pottasche, Ausäthern und Fraktionieren oder schließlich nach der Neutralisation mit Kreide durch Aufsaugen in entwässertem Natriumsulfat und darauffolgende Behandlung mit Aether im Soxhlet in guter Ausbeute gewonnen werden. Ein weiteres Beispiel der Patentschrift betrifft die Ueberführung von Heptylaldehyd in Dihexyläthylenglykol. S.

D. R.-Patent Nr. 277187 vom 22. II. 1913, Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. in Nürnberg. Verfahren zur Darstellung von Essigsäureäthylester aus Azetaldehyd. Es ist bekannt, daß man Azetaldehyd durch Einwirkung von Aluminiumalkoholat in Essigsäureäthylester überführen kann. Es wurde gefunden, daß man mit sehr erheblich niedrigeren Katalysatormengen als früher verwendet wurden, nämlich 3—4%, eine fast quantitative Ausbeute an Essigester erzielen und die Arbeitsdauer erheblich abkürzen kann, wenn man als Kondensationsmittel nicht das gewöhnliche Aluminiumalkoholat, sondern ein Reaktionsprodukt davon mit Wasser oder wasserenthaltenden Metallsalzen zur Anwendung bringt. Diese Produkte können dadurch erhalten werden, daß man einem in bekannter Weise erzeugten Aluminiumalkoholat bestimmte Mengen Wasser direkt in geeigneter Weise zufügt. Man kann das Wasser auch in Form eines kristallwasserhaltigen, die Wirkung des Aluminiumalkoholates nicht zerstörenden Salzes zur Anwendung bringen oder dadurch, daß man das Alkoholat mit einem Hydroxyd, z. B. Aluminiumhydroxyd, unter Luftabschluß verschmilzt. Vergleichsversuche, welche die günstige Wirkung des neuen Kondensationsmittels erkennen lassen, sind in der Patentschrift mitgeteilt. S.

D. R.-Patent Nr. 277188 vom 13. VI. 1913, Zus. z. D. R.-Patent Nr. 277187. Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. in Nürnberg. Verfahren zur Darstellung von Essigsäureäthylester aus Azetaldehyd. Das in dem Verfahren des Hauptpatentes (s. vorstehend) verwendete Reaktionsprodukt aus Aluminiumalkoholat und Wasser hat die Eigenschaft, in organischen Lösungsmitteln wie Essigester, Alkohol u. a. m. leicht löslich zu sein, und es hat sich ergeben, daß der Katalysator in Form solcher Lösungen mit besonderem Vorteil verwendet werden kann. Katalysator und Aldehyd bilden eine Phase, befinden sich also in idealer Verteilung, während bei Anwendung ungelösten Katalysators dieser sich am Anfang nicht und später nur unvollständig löst, infolgedessen leicht Ueberhitzung, stürmische Reaktion und Bildung von Nebenprodukten stattfindet. Vorzugsweise wendet man Essigester als Lösungsmittel an, in diesem Falle ist es nicht notwendig, das Lösungsmittel vom Reaktionsprodukt zu trennen. Man kann diese Katalysatorlösungen entweder zum Aldehyd geben oder den Aldehyd allmählich in die Lösung einfließen lassen. S.

D. R.-Patent Nr. 276764 vom 16. III. 1913. Dr. Johann Behrens in Bremen. Verfahren zur Gewinnung von Azetaldehyd aus den bei der trockenen Destillation von Steinkohle, Braunkohle, Torf, Holz und dergl. entstehenden Gasen. Die Gase werden mit Kohlensäure erhitzt. Es werden z. B. dem Steinkohlengas einige Volumprozente Kohlensäure beigemischt, das Gemisch wird in einem Röhrenwärmer oder dergl. auf etwa 400° oder höher erhitzt und tritt dann, nachdem es sich wiedrr abgekühlt hat, in einen Absorptionsturm, in welchem Wasser zur Aufnahme des Aldehyds herabrieselt. Aus dem Wasser wird der Aldehyd durch Erhitzen abgeschieden. Zur Berieselung kann man auch Bisulfitlösung anwenden und nachher die Bisulfitverbindung spalten. Ferner kann man das aldehydhaltige Gas durch zerkleinerte Holzkohle oder mit Rinderblut präparierte Tierkohle leiten, welche den Aldehyd energischer als Wasser anziehen. Man kann drn Aldehyd auch direkt durch Chromsäurelösung zu Essigsäure oxydieren. S.

D. R.-Patent Nr. 276430 vom 28. II. 1913. Firma Ernst Ferd. Waentig in Großenhain i. Sa. Verfahren zur Herstellung eines Leinölfirnisersatzes. (Zusatz zum Patent Nr. 272465.) Fischöl bezw. Tran wird mit Wasser versetzt und alsdann bei geeigneter Temperatur (23° C.) ein Ferment, z. B. Rizinusferment und Mangansulfat unter kräftigem Rühren zugesetzt. Nach einiger Zeit (6—7 Stunden) wird abgekühlt, wodurch ein Teil der Fettsäuren kristallinisch abgeschieden wird. Nach der Abtrennung dieser Säuren wird das Oel mit Heißdampf bei 250—275° C. destilliert, bis es ziemlich säurefrei ist. K.

D. R.-Patent Nr. 276122 vom 8. XII. 1912. Bruno Zschokke in Zürich. Verfahren zur Herstellung von leicht abwasch- oder abreibbaren Rostschutzfetten. Man vermischt eine wäßrige Lösung von Chromsäure oder deren Salzen, welche das Eisen passiv machen, mit einem Fett oder Oel zu einer Emulsion. K.

V. St. A. Patent 1094315. R. B. Earle und L. P. Kyriakides. Verfahren zur Herstellung von 1.3-Glykolen (β-Glykolen). Aldole der allgemeinen Formel $CR_2 — CHOH — CR_2 —$ CHO, in der R Wasserstoff oder ein organisches Radikal bedeutet, werden elektrolytisch mit einer Quecksilberkathode in Natriumbikarbonatlösung reduziert. Die Anode besteht aus Platin, Kohle oder einem anderen unangreifbaren Stoff. Die benutzte Anordnung ist in der Patentschrift durch eine Zeichnung veranschaulicht. S.

V. St. A. Patent 1094314. R. B. Earle und L. P. Kyriakides in Cambridge, Mass. Verfahren zur Herstellung von Aldol. Flüssiger Azetaldehyd wird kurze Zeit mit festem Aetzkalk in Berührung gebracht. Der Aetzkalk oder eine andere alkalische, in dem Aldehyd unlösliche oder schwerlösliche Substanz befindet sich in dem Extraktionsraum eines Soxhletschen Apparates. Unterhalb des Soxhletschen Apparates ist ein Kolben, in dem der Aldehyd zum Kochen gebracht wird, die Dämpfe werden durch einen Kühler kondensiert und das Kondensat tropft in den Soxhletschen Apparat und kommt mit dem Kalk in Berührung. Nach einiger Zeit hebert der Apparat ab, das gebildete Aldol bleibt infolge seines höheren Siedepunktes in dem Kochkolben zurück, während drr nicht veränderte Aldehyd wiedrr mit dem Kalk in Berührung gebracht wird. Nach einiger Zeit enthält der Kochkolben eine konzentrierte Lösung von Aldol, aus der dieses durch fraktionierte Destillation isoliert wird. Etwa mitgerissener Kalk wird durch Neutralisationsmittel im Kochgefäß unschädlich gemacht. S.

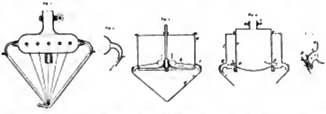
V. St. A. Patent 1094539. K. Delbrück und K. Meisenburg (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von 1.3-Butylenglykol. Es ist bekannt, daß Azetaldehyd in wäßriger Lösung zu Aldol kondensiert werden und daß Aldol mit Aluminiumamalgam zu 1.3-Butylenglykol reduziert werden kann. Es wurde gefunden, daß das rohe Aldolprodukt, welches durch Kondensation einer wäßrigen Azetaldehydlösung mittels Aetzkali erhalten wird, elektrolytisch reduziert werden kann. Das ist überraschend, denn Verbindungen vom Typus des Diazetonalkohols sind sehr empfindlich gegen Säuren oder Alkalien und die Reduktion wird in saurer Lösung vorgenommen. Unveränderter Azet- oder Paraldehyd wird bei diesem Verfahren als Alkohol wiedergewonnen und kann wieder zu Aldehyd oxydiert werden. 100 Gewichtsteile Azetaldehyd z. B. werden unter Kühlung mit Eis langsam mit 40 Teilen kaltem Wasser gemischt. Dann wird eine Lösung von 2,5 Teilen Aetzkali in 24 Teilen Wasser bei 10° C. zugesetzt. Die Lösung wird 14 Stunden bei 10° C. gerührt, mit Schwefelsäure von 25 pCt. angesäuert und mit derselben Säure auf 750 Gewichtsteile gebracht. Sie wird dann 24 Stunden elektrolytisch in dem Kathodenraum einer geschlossenen Zelle reduziert, mit Kalk neutralisiert und der Gips wird abfiltriert. Aus dem Filtrat wird das 1.3-Butylenglykol durch fraktionierte Destillation erhalten. Man gewinnt an Glykol mehr als 50 pCt. des Aldehyds, mehr als 30 pCt. des Aldehyds werden als Alkohol wiedergewonnen. S.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

D. R.-Patent Nr. 276661 vom 16. II. 1912. „Ago" Lederkitt-Industrie-Gesellschaft m. b. H. in Triest. Zelluloidlösung als Klebmittel. Das Klebmittel besteht aus einer mit Oxalsäure oder einer anderen festen Säure (Zitronen-, Weinsäure) versetzten Zelluloidlösung in Azeton. Das Klebemittel eignet sich zum Vereinigen von Lederstücken bei der Herstellung von Schuhwerk. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R.-Patent Nr. 276082 vom 13. XI. 1909. Rudolf Mewes in Berlin. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seidenfäden mit Hilfe von feinen Düsen oder Löchern. Die zu massiven Fäden auszuziehende Masse wird durch düsenförmige oder siebartige Löcher mit Hilfr der Zentrifugalkraft hindurchgedrückt, ausgeworfen und dabei zu Fäden ausgezogen. Das Ausziehen zu feinen Fäden erfolgt dadurch, daß die ausgeschleuderte Masse in der umgebenden Luft oder Erstarrungsflüssigkeit Widerstand findet, so daß sie die von einer sich drehenden Trommel ihr erteilte Geschwindigkeit nicht beibehalten kann, während die Trommel mit gleicher Geschwindigkeit sich weiter dreht. Durch die entstehende Differenz der Bewegungen muß der Faden gedreht werden, ohne daß es hierzu noch der bishrr üblichen Spinnvorrichtungen bedarf. Da es mit Hilfe der Zentrifugalkraft möglich ist, sehr große Drucke der Flüssigkeit gegen die Wand der Trommel zu erzeugen und die Zahl der Löcher groß werden kann, so ist eine Massenfabrikation erreichbar. Man kann das Verfahren auch so ausführen, daß man die Trommel stillstehen läßt und die Masse im Innern in zentrifugierende Bewegung versetzt, so daß sie durch die Löcher herausgeschleudert wird. Hierbei ist es zweckmäßig, um ein feineres Ausziehen der herausgedrückten Masse zu erhalten, die Erkaltungsflüssigkeit, in welche sie eintritt, in zentrifugierende Bewegung zu versetzen und dadurch die austretenden Strahlen mit fortzureißen. Zu diesem Zwecke muß die zweite, die innere Trommel e umschließende äußere Trommel f (Fig. 4) in Drehung versetzt werden, während sie bei der ersten Art der Durchführung des Verfahrens stillstehen kann. Man kann die Erstarrung der austretenden Fäden auch dadurch bewirken, daß man den Faden mit



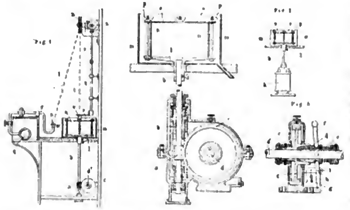
der Erstarrungsflüssigkeit umhüllt durch Zentrifugalkraft aus einer den Faden umhüllenden Düse austreten läßt. Die innere oder äußere Trommel kann, wenn nötig, beheizt oder gekühlt werden. Ferner kann der Faden während des Auswerfens im Innern mit Farbflüssigkeit gefüllt werden, indem man in die Ausströmlöcher von hinten her einen Farbstrahl o (Fig. 4 und 5) einführt, der von der Drehachse her durch die Zentrifugalkraft der Fadenflüssigkeit zugedrückt und in das Innere des sich bildenden Fadens hineingetrieben wird. So wird ein massiver, von innen gefärbter Faden erhalten. Die Vorrichtungen nach Figur 1 und 2 dienen zum Ausschleudern massiver Fäden. In Figur 3 steht die äußere Trommel a still und nur die innere Schleudervorrichtung b dreht sich, c ist die Führungsdüse und d der ausgeschleuderte Faden. Figur 4 und 5 veranschaulichen das Ausschleudern von innen gefärbter Fäden, durch o tritt in die aus c, c, g ausgeschleuderten Fäden von innen Farbflüssigkeit ein, l bezeichnet die Kupplung für die Drehung der Trommrl e. S.

Britisches Patent 6915 vom Jahre 1913. Samuel Courtauld u. Co., Ltd. in London und Maurice Linfoot in Braintree. Verbesserungen in der Erzeugung von Effekten, Mustern und Zeichnungen auf Geweben, besonders solchen aus künstlicher Seide. Wie es bekannt ist, wird bei dem vorliegenden Verfahren so gearbeitet, daß zwei Gewebe übereinander gelegt und gedämpft werden. Bei dem vorliegenden Verfahren wird das zu verzierende Gewebe nur auf einer Seite gemustert oder mit einem Kreppeffekt versehen. Ein Gewebe mit dem gewünschten Krepp- oder Webeeffekt oder dem gewünschten Muster, das als Mustergewebe bezeichnet sei, wird auf das zu verzierende Gewebe unter Druck gebracht, während Dampf durch die übereinander liegenden Gewebe geleitet wird. Das zu verzierende Gewebe wird mit einem dicken Baumwollfilz oder etwas Aehnlichem bedeckt, welcher verhindert, daß auch die Rückseite des Gewebes die Musterung erhält. Dieser Filz dient als Unterlage. Es wird z. B. eine gelochte Rolle verwendet, auf die die zu behandelnden Gewebe zusammen mit dem, welches als Unterlage dient, mit den Oberseiten einander zugekehrt aufgewickelt werden, und zwar liegt das zu behandelnde Gewebe zu innerst, dann das Mustergewebe und zuletzt das Unterlagsmaterial, und durch die unter Pressung befindlichen Gewebe wird Dampf von geeignetem Druck geleitet. Beim Uebereinanderlegen der Gewebe ist es wesentlich, daß das Unterlagsmaterial so zu dem zu verzierenden Gewebe angeordnet wird, daß, wenn die Uebertragung des Musters fertig ist, das Unterlagsmaterial in Berührung mit der Seite des Gewebes ist, auf der kein Muster gewünscht wird. Danach wird der Dampf abgeleitet und kalte Luft durchgeleitet, um die Gewebe zu trocknen. Es kann auch ein anderer Apparat angewendet werden, bei drm ein Unterlagsmaterial zusammen mit Dampf und Druck zur Verwendung kommt. Das Verfahren ist besonders geeignet zur Behandlung kunstseidener Gewebe, diese erhalten dadurch einen höheren Glanz, der das Aussehen der

Gewebe reicher macht. Sie werden auch weicher im Gefühl und Ungleichmäßigkeiten in der Struktur des Gewebes werden ausgeglichen. S.

Britisches Patent 27243 vom Jahre 1913. G. Rotter in Hohenelbe, Böhmen. Verbesserte Herstellung von Garn. Das Verfahren bezweckt, grobe Garne billiger herzustellen als bisher. Das Garn nach der vorliegenden Erfindung besteht aus einer Mischung von roher Holzwolle und Textilfasern. Die rohen Fasern aus welchem Holz, die in der üblichen Weise hergestellt sind, werden durch eine Behandlung mit Wasser, Oelen und Fetten weichgemacht und dann in der üblichen Weise mit Jute oder anderen groben Gespinstfasern, die die gleiche Vorbehandlung erfahren haben, versponnen. Der Spinnprozeß umfaßt Kardieren, Herstellung von Dochten, Zusammenlegen und Verziehen, Herstellung von Lunten und von Feingarn auf den für diese Zwecke gebräuchlichen Maschinen. S.

Französisches Patent 465322. Paul Vilan und die Gesellschaft La Soie artificielle du Nord. Spinn- und Zwirnvorrichtung für Kunstseide, Viskose oder dergl. und Textilfäden aller Art. Die Erfindung bezweckt die Behebung der zahlreichen Uebelstände, die sich bei den bekannten Vorrichtungen dadurch ergeben, daß bei der Auswechslung der Spinnturbinen alle Wellen stillgesetzt werden müssen. Dadurch ergeben sich Zeitverluste für ein großes Personal und Verluste an Zelluloselösung während des etwa 30 Minuten dauernden Stillstandes der Spinnvorrichtung, der sich alle drei Stunden wiederholt. Die neue Vorrichtung ermöglicht bei einer Geschwindigkeit von 3—10000 Touren in der Minute das Anhalten und Wiedrringangsetzen jeder einzelnen, eine Spinnturbine tragenden Welle. In der Zeichnung stellt Figur 1 eine Seitenansicht der gesamten Spinnvorrichtung dar, Figur 2 ist ein senkrechter Schnitt durch eine Spinnturbine und ihren Antrieb, Figur 3 ist ein Transversalschnitt durch den Antrieb und Figur 4 ist eine Abänderung des besonderen Antriebes einer Welle. Der Antrieb der Wellen erfolgt durch ein Schneckenrad a, das fest auf der Welle b sitzt und mit einem anderen Rade c in Eingriff steht. Eine konische Kupplung d ist auf der Welle d' angeordnet und wird durch die Feder e verschoben. Die Kupplung d wird ausgerückt durch den Hebel f, der die Feder zusammendrückt und



in dieser Feststellung durch einen Stift g gehalten wird, welcher in die Löcher h und i des festen Stückes j eingreift. Dasselbe Resultat wird erreicht durch eine Reibungskupplung, die auf der gemeinsamen Transmission angeordnet ist (Fig. 2) und ermöglicht, jede Welle besonders und nach Belieben ein- und auszurücken. Auf diese Weise kann ein Arbeiter allein die Spinnplatten abnehmen, ohne die anderen Wellen stillzusetzen oder die Produktion der Spinnvorrichtung zu beeinträchtigen. Dasselbe wird erzielt durch die Einrichtung nach Fig. 4, wo jede Welle oder Spinnplatte mitgenommen oder gebildet wird durch einen Elektromotor k, der die Welle selbst darstellt, die Welle kann außerdem durch Kupplungen bewegt werden. Ferner wird bei der vorliegenden Erfindung die so kostspielige Ebonitturbine ersetzt durch eine Platte l aus Aluminium oder anderem Material, die fest auf der Welle b sitzt. Die Platte l trägt 4 mit Gewinde versehene Stäbe m, zwischen denen ein hohler Zylinder n ohne Boden und mit dem übergreifenden Deckel o angebracht ist. Der Deckel o hat 4 Löcher, durch die die Stangen m hindurchgehen, sie werden durch die Schrauben p gehalten. Nach Lösen der Schrauben p wird der mit Faden gefüllte Zylinder n abgenommen und durch einen leeren Zylinder ersetzt. Da die Zylinder n billig sind, kann man von ihnen soviele anschaffen, daß der Faden bis zum Umspulen in dem Zylinder verbleiben kann. Eine weitere Verbesserung bezieht sich darauf, daß die Zuführung der Zelluloselösung zu der Hauptleitung q durch Druckluft und nicht durch Pumpen bewirkt wird. Von der Hauptleitung q gelangt die Zelluloselösung durch die Leitungen r nach den Spinndüsen s, der Faden t geht über eine Rolle u nach dem Verteilungsrohr v im Innern der Turbine. Das Rohr v wird durch die Stange x, y und den Antrieb z auf und ab bewegt. S.

Französisches Patent 18730, Zusatz zu 465322. Paul Vilan und die Gesellschaft La Soie artificielle du Nord. Spinn- und Zwirnvorrichtung für Kunstseide, Viskose oder dergl. und Textilfäden aller Art. Statt des im Hauptpatent verwendeten hohlen Zylinders n, der durch die Stäbe m an der Platte l befestigt wird, wird hier der entsprechende Teil der Vorrichtung durch einen leicht und schnell lösbaren Bajonettverschluß an der Unterlageplatte befestigt. S.

Französisches Patent 466210. Emil Adolf. Spule zum Aufwickeln künstlicher Seide. Man hat zum Aufspulen von künstlicher Seide bereits Spulen aus Papiermaché verwendet. Die vorliegende Erfindung bezweckt, solche Spulen widerstandsfähiger zu machen. Bekanntlich wird die auf den Spulen befindliche Kunstseide mit sauren Bädern behandelt, dadurch werden die Spulen in kurzer Zeit zerstört und beim Trocknen erleiden sie durch den auf sie ausgeübten Zug starke Formveränderungen. Um das Eindringen der Säure an den Enden der Spulen zu verhindern, bringt der Erfinder hier Ringe aus beliebigem, widerstandsfähigem Material an oder er preßt an den Enden den Papierstoff stärker als im übrigen und poliert die Enden der Spulen. Um zu verhindern, daß beim Trocknen der Spulen Formveränderungen eintreten, wird die Wand der Spule im Innern nach der Mitte zu stärker oder es werden innen ein oder mehrere Verstärkungsringe angebracht. S.

Belgisches Patent Nr. 262989. E. Adolff in Reutlingen. Spule zum Aufspulen künstlicher Seide. Die Enden der Spule sind durch eine geeignete Einrichtung gegen das Eindringen von Flüssigkeit geschützt und die zylindrische Wandung ist verstärkt, so daß sie sich nicht in der Form verändern kann. S.

Belgisches Patent Nr. 263359. J. Delpech in Paris. Verfahren zur Wiedergewinnung der flüchtigen Lösungsmittel beim Verspinnen von Kollodium auf Kunstseide und andere Gespinstfasern. Man spinnt in wäßrige Lösungen von Körpern, die zugleich in Wasser und Alkohol löslich sind und deren wäßrige Lösungen für Alkohol eine größere Aufnahmefähigkeit haben als reines Wasser. Solche Stoffe sind Kalzium-, Magnesium-, Zink- und Aluminiumsalze, die in Wasser und in Alkohol löslich sind. S.

Belgisches Patent Nr. 263133. Fabrique de Soie artificielle d'Obourg, Société anonyme in Obourg und M. Denis in Mons. Drehbare Rampe zum Verspinnen von Lösungen auf Kunstfäden. Die Spinnrampe trägt eine Reihe aufgeschraubter Spinndüsen, die in einem Kreisbogen angeordnet sind, und dreht sich um eine hohle senkrechte Achse, die mit der Zuführungsröhre in Verbindung steht. Diese Achse bildet den Mittelpunkt des Kreisbogens. S.

Belgisches Patent Nr. 261524. Mechanische Seilerwaren-Fabrik Aktien-Gesellschaft in Alf a. d. Mosel. Auseinandernehmende Vorrichtung zum Runden von Fäden aus Papier. Die Vorrichtung enthält einen Trichter, der die Fäden zunächst dreht, ferner zwei nebeneinander liegende Platten, die auf ihren Innenflächen zwei halbkreisförmige Einkerbungen haben, die in der Richtung der Fäden verlaufen und elastisch zusammengedrückt sind. S.

Belgisches Patent Nr. 262973. C. Morlondi in Nanterre und M. Breslauer in Steglitz-Berlin. Verbesserungen an Einrichtungen und Verfahren zur Herstellung von Fäden aus Papier. Die Spule mit dem Papierband wird getragen von einer sich drehenden Spindel, welche dem Bande eine erste Drehung gibt. Das Band erfährt dann in derselben Vorrichtung durch eine zweite Spindel eine vollständige Drehung. S.

Belgisches Patent Nr. 262367. Société Soie artificielle du Nord und P. Villain in Marquette les-Lille. Vorrichtung zum Spinnen und Zwirnen künstlicher Seide aus Viskose u. a. und von Gespinstfasern aller Art. Die Spinnturbinen oder Spinnplatten werden durch einen elektrischen Motor mit wagrechter oder senkrechter Welle mitgenommen, die 4—10000 Umdrehungen macht und individuell ein- und ausgeschaltet werden kann. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 276363 vom 25. VI. 1913. Dr. Walter Meusel in Berlin. Verfahren zur Herstellung fester elastischer Massen. Gegenstand der Erfindung bildet ein Verfahren zur Herstellung fester, elastischer und teilweise zähflüssiger Massen unter Verwendung der nach den Patenten 201966 und 258900 hergestellten Produkte als Ausgangsmaterialien. Diese Produkte besitzen, je nach dem verwendeten Ausgangsstoff, verschiedene Eigenschaften. So ergibt z. B. das nach dem Patent 258900 hergestellte Rizinusölprodukt einen sehr elastischen faktisartigen Gummi, der auch als Füllmittel für Kautschukwaren dienen kann, das nach Patent 201966 oder Patent 258900 erhaltene Leinölprodukt dagegen einen sehr zähen und klebrigen Stoff, der aber nach dem Trocknen leichter brüchig wird und dadurch nur eine beschränkte Anwendungsmöglichkeit gestattet. Es hat sich nun gezeigt, daß durch Vermengung des kolloidal festen Leinölproduktes mit einem größeren Prozentsatz Rizinu gummi eine Masse erhalten wird, welche sich in ganz dünne, elastisch biegsame, film- oder furnierartige Schichten auswalzen läßt. In dieser Masse spielt das Rizinusprodukt die Rolle des das Brüchigwerden verhindernden, elastisch bleibenden Füllmaterials, das kollo-

dial zähe Leinölprodukt hingegen stellt das klebende Bindemittel dar. Diese so erhaltene Masse kann durch Beimengung von Farbstoffen ansehnlicher und vielseitiger gestaltet und je nach der beabsichtigten Anwendungsart mit verschiedenartigen Füllstoffen gemischt werden. Sie zeichnet sich durch eine elastische, gummiartige Beschaffenheit aus, ist nicht brüchig und eignet sich als wasserdichtes und verhältnismäßig gasdichtes Material für die verschiedensten Zwecke. So läßt sie sich zur Herstellung von Fußboden-, Wand- und Möbelbelag, Dichtungs- und Packungsmaterialien für Maschinen usw., Bereifungsmaterial für Fahrzeuge, zur Herstellung wasserdichter Stoffe, Isoliermaterialien usw. verwenden. Die Arbeitsbedingungen sind die aus der Linoleumindustrie bekannten. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Amtliche Zolltarifauskünfte und -Entscheidungen in Deutschland. Tarifnummer 412. Zollbehandlung von Hutgeflechten aus schmalen bandförmigen Kunstseidefäden. In neuerer Zeit werden Hutgeflechte (geflochtene Hutlitzen) aus schmalen bandförmigen Kunstseidefäden eingeführt, die nach der Tarifnummer 412 zum allgemeinen Satze von 800 M für einen Doppelzentner und, wenn sie Gespinste aus anderen Spinnstoffen als Seide enthalten, nach der Tarifnummer 412 zum allgemeinen Satze von 450 M. für einen Doppelzentner zu verzollen sind. Nach Mitteilungen aus gewerblichen Kreisen besteht Grund zu der Annahme, daß die bezeichneten, in einem Zuge erzeugten Kunstseidefäden irrtümlicherweise den nach Art der Baumwollensparterie hergestellten Waren zugerechnet und die daraus gefertigten Geflechte demgemäß zum vertragsmäßigen Satze der Tarifnummer 412 von 80 M. für einen Doppelzentner abgefertigt werden.

Tarifnummer 506. Einfuhr von Pegamoid unter irreführender Bezeichnung. Eine Firma in Wien hat durch Vermittelung eines Spediteurs unter der Bezeichnung im Frachtbriefe „Wachstuch nach Position 504 des Zolltarifes des deutschen Warenverzeichnisses, Abschnitt Nr. 2 zu 30 M." über eine Königl. Preuß. Zollstelle eine Ware eingeführt, welche als Pegamoid nach der Tarifnummer 506 zum Zollsatz von 90 M. für einen Doppelzentner zu verzollen war, weil das Vorhandensein eines Zellhornüberzuges auf der weißen Oberfläche des Stoffes festgestellt wurde. Mit Rücksicht darauf, daß bereits früher eine gleichartige Sendung vorgeführt wurde, die jedoch in das Ausland zurückgeführt worden ist, weil der Empfänger wegen des hohen Zolles die Annahme verweigerte, ist anzunehmen, daß die Fabrik versuchen wird, die Ware mit unrichtiger Bezeichnung über andere Zollstellen zum Zollsatz von 30 M. für einen Doppelzentner einzuführen.

Tarifnummer 518 und 519. Einfuhr von Regenmänteln aus wasserabstoßend gemachten wollenen und baumwollenen Geweben unter irreführender Erklärung. Ueber eine Zollstelle in der Rheinprovinz sind wiederholt im Postverkehr aus England Regenmäntel aus nicht wasserdichten, durch Imprägnierung aber wasserabstoßend gemachten, sogenannten millerainierten Geweben aus Wolle oder Baumwolle eingeführt worden, die von der Absenderin, einer Firma in St. Albans, in den Inhaltserklärungen augenscheinlich zur Irreführung der Abfertigungsbeamten als „wasserdichte Mäntel" bezeichnet waren. Ebenso sind bei einer Berliner Zollstelle Regenmäntel ähnlicher Art von derselben Firma unter Inanspruchnahme der Verzollung nach der Tarifnummer 521 zum Satze von 70 M. für einen Doppelzentner als Mäntel aus wasserdichten Stoffen zur Abfertigung gestellt worden. Der zutreffende Zollsatz beträgt nach den Tarifnummern 518 oder 519 350 M. für einen Doppelzentner.

Tarifnummer 554. Kunstlederpappe. Zollsatz 30 M. für einen Doppelzentner. Eine zur Herstellung von Schuhabsätzen bestimmte, tafelförmige, ungefähr 4 Millimeter dicke, wie Braunholzpappe aussehende, indessen wie Leder riechende und nach dem Ergebnis chemischer und mikroskopischer Untersuchung außer aus Zellstoff und Holzschliff zu wenigstens 33,3 Prozent aus Lederabfällen bestehende Ware. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Kunstleder" und Stichwort „Leder" Ziffer 7. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 86. Zollbehandlung von Scheitholz zur Herstellung von Holzschliff oder Zellstoff. Der Verein deutscher Zellstoff-Fabrikanten hat in einer an den Bundesrat gerichteten Eingabe gebeten, die in der Tarifnummer 86 für Holz von bestimmten Abmessungen, das zur Herstellung von Holzschliff oder von Zellstoff bestimmt ist, bei Ueberwachung der Verwendung zugestandene Zollfreiheit auch für Scheitholz zu gewähren, während sie nach dem Warenverzeichnis nur für ungespaltenes Rundholz gewährt wird. Die Eingabe betont glaubhaft, daß die Erfüllung des Wunsches für die beteiligten Industrien, die ihren Bedarf an Rohstoff nur zum kleinsten Teil im Inland zu decken in der Lage seien, und für die sich auch dessen Beschaffung aus dem Ausland immer schwieriger gestalte, eine wertvolle Erleichterung sein würde, die deutsche Forstwirtschaft aber nicht schädigen würde, weil das in Scheiten eingehende Holz eine minderwertige Ware darstelle. Gleichartige Anträge waren schon zum Vorentwurf eines Warenverzeichnisses zum neuen Zolltarif gestellt. Die damals diesen Anregungen gegenüber eingenommene ablehnende Haltung läßt sich jetzt nicht mehr rechtfertigen. Der Vorschlag, bis zu einer Aenderung des Zolltarifes Holz, das sich bei der Einfuhr durch die Art seiner Zerkleinerung oder seiner sonstigen Beschaffenheit als Brennmaterial darstellt, als Brennholz zollfrei zu lassen, mag es auch später zu gewerblichen Zwecken verwendet werden, ist bei keiner Bundesregierung auf Bedenken gestoßen. In Anwendung des so angenommenen Grundsatzes muß Scheitholz, das sich, wie es wohl stets der Fall sein wird, äußerlich als Brennholz darstellt, nach der Tarifnummer 87 zollfrei belassen werden, wenn es auch zur Herstellung von Zellstoff oder Holzschliff bestimmt ist. Wird dies aber anerkannt, so erscheint es nicht angängig, Holz, für das die Zollfreiheit aus der Tarifnummer 86 in Anspruch genommen wird, das also den daselbst vorgeschriebenen Maßen entspricht und unter Ueberwachung verwendet werden soll, von dieser Zollfreiheit lediglich deshalb auszuschließen, weil es in Scheiten, also in einer Beschaffenheit eingeht, die es äußerlich als Brennmaterial erscheinen läßt. Der Reichskanzler (Reichsschatzamt) hat die Bundesregierungen mit eigener Zollverwaltung ersucht, im Falle des Einverständnisses die Zollstellen schon jetzt anzuweisen, daß zur Herstellung von Zellstoff oder Holzschliff bestimmtes Holz, sofern es nicht schon nach der Tarifnummer 87 zollfrei zu belassen ist, von der Zollfreiheit nach der Tarifnummer 86 beim Vorliegen der sonstigen Voraussetzungen auch dann nicht ausgeschlossen wird, wenn es in Scheiten eingeht. Die Zollfreiheit aus der Tarifnummer 86 wird dadurch, daß das Holz entrindet eingeht, nicht berührt.

Tarifnummer 571. Einfuhr von regeneriertem Kautschuk unter irreführender Anmeldung. Nach Mitteilung aus gewerblichen Kreisen besteht Grund zu der Annahme, daß über belgische und holländische Häfen regenerierter Kautschuk, der nach der Tarifnummer 571 zum Satze von 5 M. für einen Doppelzentner zu verzollen ist, unter falscher Bezeichnung zollfrei eingeführt wird. Bei der Abfertigung von als Kautschukabfälle angemeldeten Waren erscheint hiernach besondere Vorsicht geboten.

Tarifnummer 353. Abfallterpentinöl. Zollsatz 30 M. für einen Doppelzentner. Die Ware ist eine klare Flüssigkeit mit eigentümlichem, terpentinöl- und kampherartigem Geruche. Bei der Untersuchung durch die Großherzogl. Bad. Chemisch-Technische Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe zeigte die Ware folgendes Verhalten: Dichte bei 15° C. 0,880. Destillationsprobe: Siedebeginn bei 80° C. bis 150° C., destillieren 20 Raumteile v. H., von 150° C. bis 175° C. destillieren 30 Raumteile v. H., von 175° C. bis 180° C. destillieren 23 Raumteile v. H., von 180° C. bis 185° C. destillieren 12 Raumteile v. H., von 185° C. bis 200° C. destillieren 8 Raumteile v. H., von 200° C. bis 210° C. destillieren 6 Raumteile v. H., Rückstand 1 Raumteil v. H. Weingeist nicht nachweisbar; Bromverbrauch: 0,5 ccm verbrauchen 11 ccm Bromlösung. Prüfung auf Mineralöl: Mineralöl nicht nachweisbar. Beim Verdünnen des Salpetersäuregemenges mit Wasser trat Geruch nach Nitrobenzol auf, ein Verhalten, welches auf die Anwesenheit eines geringen Gehaltes von Teerkohlenwasserstoffen schließen läßt. Nach der Angabe des Fragestellers ist die Ware ein Abfallerzeugnis der Herstellung von künstlichem Kampfer. Nach dem Gutachten der obigen Anstalt ist diese Angabe zutreffend. Die Ware ist wie Abfallterpene zu behandeln. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Oele" Ziffer 3b und Stichwort „Abfallterpene". Herstellungsland ist Frankreich. Die Kaiserl. Technische Prüfungsstelle hat die Ware untersucht und über das Ergebnis folgendes Gutachten erstattet: Die Ergebnisse der Untersuchungen machen es wahrscheinlich, daß es sich um ein durch chemische Behandlung des Terpentinöls gewonnenes Erzeugnis handelt. Auch die Angabe des Fragestellers, daß die Ware ein Abfallerzeugnis der Herstellung des künstlichen Kampfers ist, scheint nach den hiesigen Befunden zutreffend zu sein. Da nun die Verfahren, nach welchen der Kunstkampfer gewonnen wird, verschieden und vielfach noch Fabrikationsgeheimnis sind, und da der Weg zur Gewinnung des Kunstkampfers eine mehrfache Behandlung des als Ausgangsmittel benutzten Terpentinöls mit chemischen Stoffen erfordert, so ist es mangels näherer Angaben nicht möglich, festzustellen, welche Behandlung das für das vorliegende Erzeugnis verwendete Terpentinöl erfahren hat. In Uebereinstimmung mit dem Untersuchungsergebnis des Voruntersuchers läßt die hier vorgenommene Untersuchung jedoch den Schluß zu, daß es sich um sogenanntes Patentterpentinöl (ein Gemisch von Mineralöl-Kohlenwasserstoffen mit Terpentinöl) nicht handeln kann. Andererseits ist die Angabe des Voruntersuchers nicht zu bestreiten, daß geringe Mengen Teerkohlenwasserstoffe (Steinkohlenteeröle) in der Ware zugegen sind. Denn dies wird wahrscheinlich gemacht durch das hohe Brechungsvermögen und den Geruch des bis etwa 140° C. übergehenden Vorlaufs, der etwa 7 Prozent der Ware ausmacht. Die Gegenwart von Teerkohlenwasserstoffen, welche wie Terpentinöl zollfrei sind, wurde jedoch eine Zuweisung der Ware zu einer anderen Tarifnummer nicht bedingen, wenn sie sonst aus unverändertem Terpentinöl bestände. Obwohl sonst in der Ware keine Stoffe nachgewiesen werden konnten, welche nicht auch aus der chemischen Behandlung von Terpentinöl entstehen, so ist sie doch kein Terpentinöl mehr. Sie kennzeichnet sich vielmehr als ein Gemisch von Terpenen und sauerstoffhaltigen Terpentinderivaten, in denen mit einiger Sicherheit neben Terpenkohlenwasserstoffen Lineol, ein Bestandteil, der im natürlichen Terpentinöl nicht vorkommt, nachgewiesen werden konnte. Die Esterzahl und die Azetylierungszahl sprechen ferner für die Anwesenheit von etwa 3 % esterartigen Verbindungen (berechnet auf Terpenylazetat) und etwa 21 % Gesamtalkoholen der Terpenreihe (berechnet auf $C_{10}H_{18}O$).

Die Zollbehandlung dieser Ware als Terpentinöl ist nicht gerechtfertigt. Wenn man sie noch als Terpentinöl bezeichnen wollte, so müßte sie wenigstens geruchlos als Terpentinöl gekennzeichnet sein und noch erhebliche Mengen Pinen enthalten. Denn Pinen kommt im Terpentinöl in so großer Menge vor, daß man dieses Oel als Pinen bezeichnen kann, das mit geringen Mengen anderer Terpene verunreinigt ist. In der vorliegenden Ware konnte jedoch Pinen nicht nachgewiesen werden. Während man im allgemeinen von einem Terpentinöl verlangen muß, daß es bei gewöhnlichem Druck (760 Millimeter) zwischen 152 und 156° C. zu sieden beginnt und daß unterhalb 164° C. mindestens 80 Prozent übergehen, gingen bei der erstmaligen Destillation der Ware im Ladenburgschen Kölbchen zwischen 150 und 170° C. nur etwa 5 Prozent über. Auch bei mehrfach wiederholter Destillation gelang es nicht, eine nennenswerte Menge der sogenannten Pinenfraktion vom Siedepunkt 155 bis 162° C. zu erhalten. Der Voruntersucher hat bei der von ihm vorgenommenen Destillation 30 Raumteile v. H. zwischen 150 und 175° C. übergehender Anteile festgestellt. Auch diese Menge ist viel zu gering, um danach die Ware noch als Terpentinöl ansprechen zu können. Somit handelt es sich bei der vorliegenden Ware keineswegs mehr um ein unverändertes Terpentinöl, das Anspruch auf Zollfreiheit nach der Tarifnummer 353 erheben kann. Die Zollbehandlung ergibt sich vielmehr aus dem Stichwort „Oele" Ziffer 3 b und dem Stichwort „Abfallterpene" des Warenverzeichnisses. Das vorliegende Erzeugnis mußte infolgedessen nach der Tarifnummer 355 als anderes flüchtiges (ätherisches) Oel mit 30 M. für einen Doppelzentner verzollt werden, da diesem Oele die Abfallterpene gleichzustellen sind. Die im Warenverzeichnis gegebene Begriffsbestimmung für Abfallterpene paßt allerdings nicht ganz auf die vorliegende Ware, da sie ein bei der Herstellung der sogenannten terpenfreien flüchtigen Oele entfallenes Nebenerzeugnis nicht ist. Ein Abfallerzeugnis der Gewinnung des Kunstkampfers aus Terpentinöl steht aber den Abfallterpenen so nahe, daß gegen die Gleichstellung dieser Ware nichts eingewendet werden dürfte.

Tarifnummer 457. Kunstleder zu Rollvorhängen. Zollsatz 100 M. für einen Doppelzentner. Das zur Herstellung von Rollvorhängen für Eisenbahn- und Straßenbahnwagen bestimmte sogenannte Kunstleder besteht aus je zwei Lagen miteinander verklebter Gewebe. Die obere als Schauseite dienende Lage stellt sich als grün gefärbtes Jacquardgewebe oder blaugelb bedrucktes Baumwollengewebe dar; die Fadenzahl in Kette und Schuß zusammen auf 5 Millimeter im Geviert beträgt bei den grünen Mustern weniger als 35, bei den blaugelben 35; das Quadratmetergewicht beträgt mehr als 80 Gramm. Die untere Lage besteht aus Ledertuch, zu dessen Herstellung Baumwollengewebe, Oelfirnis, Kalziumkarbonat, Eisenoxyd und Kohlenpulver verwendet worden sind. Zellhorn, Kautschuk, Dextrin oder Leim konnten nicht nachgewiesen werden. Der wässrige Auszug enthält geringe Mengen Kleister, doch ist dieser nicht als Klebemittel verwendet worden, sondern als Appretur in der oberen Schicht vorhanden. Die Verbindung der beiden Lagen dürfte in der Weise erfolgt sein, daß das Baumwollengewebe auf das noch nicht trockene Ledertuch aufgepreßt worden ist. Hierfür spricht der Umstand, daß die Ledertuchmasse an bloßgelegten Stellen den Abdruck des Baumwollengewebemusters deutlich erkennen läßt. Die Verzollung zusammengeklebter Gewebe hat nach der Beschaffenheit der höchstbelegten Gewebelage, das ist im gegebenen Falle des die Schauseite bildenden Baumwollengewebes, einzutreten. Hiernach ist die Ware, die weder eine Broschierung noch eine Verbindung mit Metallfäden aufweist, nach der Tarifnummer 457 zum Satze von 100 M. für einen Doppelzentner zollpflichtig. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gewebe" Ziffer 3 F. 7. Herstellungsländer sind England und die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 547. Kederstreifen aus Leder zur Herstellung von Kunstleder. Zollsatz 50 M. für einen Doppelzentner. Die als Kederstreifen aus Leder (Lederabfälle bei der Schuhfabrikation) bezeichneten Proben sind gleichmäßig geformte, an zwei Ecken abgerundete, etwa 25 Zentimeter lange und 6 Zentimeter breite Stücke von lohgarem Rindleder, die in der Mitte ein von der Schärfmaschine herrührendes, unregelmäßig geformtes, länglichrundes Loch aufweisen. Solche Lederstücke fallen in der Schuhfabrikation beim Schärfen der Kappen ab und werden nach dem Gutachten eines Sachverständigen vielfach als sogenannte Keder bei der Herstellung der Schuhabsätze verwendet. Sie sind als lohgares Rindleder im Stückgewicht von weniger als ein Kilogramm nach der Tarifnummer 547 mit 50 M. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Leder" Ziffer 1c und Stichwort „Lederabschnitte und Lederstreifen" Ziffer 2. Verwendungszweck: Herstellung von Kunstleder. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 506. Zollbehandlung von als Similistoff oder Lederfutter bezeichneten Geweben. Bei einer Bremischen Zollstelle sind verschiedentlich Sendungen eines mit Zellhorn überstrichenen Gewebes, das als Futter für Schuhe verwendet wird und nach der Tarifnummer 506 mit 90 M. für einen Doppelzentner zollpflichtig ist, unter den die Gattung nicht treffenden Bezeichnungen „Similistoff" und „Lederfutter" eingegangen. Nach einem Schreiben des Schweizer Absenders besteht Grund zu der Annahme, daß Gewebe dieser Art zu einem niedrigeren Zollsatz, wahrscheinlich 30 M. für einen Doppelzentner der Tarifnummer 504 nach Deutschland eingeführt werden.

Tarifnummer 90. Abfälle von der Korkpapierherstellung. Zollfrei. Die als Abfälle von der Korkpapierherstellung bezeichnete Ware ist beim Schneiden von Korkpapier entstanden und hat die Form zusammengeballter Papierblättchen. Die Blättchen stellen sich beim Auseinanderbreiten als verschieden große, unregelmäßig geformte, löcherige, haardünne Korkscheiben dar. Sie sollen in hydraulisch gepreßten Ballen von etwa 90 kg Rohgewicht eingehen und als Verpackungsmittel verwendet werden. Die Ware ist nach ihrer ganzen Beschaffenheit, besonders wegen der vielen Beschädigungen und wegen ihrer Brüchigkeit, als Korkpapier oder Korkscheiben oder zur Herstellung sonstiger Korkwaren nicht verwendbar. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Korkabfälle". Herstellungsland ist Spanien.

Tarifnummer 660 und 670. Lederimitation. Zollsätze 24 M. und 30 M. für einen Doppelzentner. Die beiden Proben der als Lederimitation bezeichneten Ware stellen sich als weiche, lederartig geschmeidige, dünne Pappen von geringer Reißfestigkeit dar. Die Schauseite hat das Aussehen von genarbtem Leder und zeigt bei der einen Probe auf dunkelbraunem Grunde, gelbe Längsstreifen und ein grünes Vogelmuster, bei der zweiten Probe auf schwarzbraunem Grunde ein gelbes und rotes Blumenmuster. Nach den Ergebnissen der chemischen und mikroskopischen Untersuchung bestehen beide Proben aus drei bis vier zusammengegautschten Lagen eines weichen, aber gleichwohl widerstandsfähigen Papiers, zu dessen Herstellung pflanzliche Gespinstfaserstoffe von flachsähnlichem Aussehen und Holzzellulose verwendet worden sind. Die Proben sind mit einem Firnis oder rasch trocknendem Oele getränkt, die Muster durch Oelfarbendruck, die lederartigen Narbungen durch Pressen hergestellt. Leder oder Lederabfälle, Zellhorn, Kautschuk oder Guttaperche enthalten die Proben nicht. Das Quadratmetergewicht der Probe mit dem Blumenmuster wurde zu 343,5 Gramm ermittelt. Waren von Art der beiden Proben sind beim Eingang in Rollen als gepreßte Tapeten der Tarifnummer 660 mit 24 M. für einen Doppelzentner, beim Eingang in anderer Form (z. B. Platten) als Wandbekleidung aus mehrfarbig bedrucktem, mit Pressungen versehenem Papier nach der Tarifnummer 670 mit 30 M. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Tapeten" Ziffer 1 und Anmerkung dazu, Stichwort „Wandbekleidungen", Ziffer 1c, und Stichwort „Papier- und Pappwaren", Ziffer 8e 1. Nach der Angabe des Fragestellers soll die Ware vermutlich zur Wandbekleidung, sowie zur Herstellung billiger Lederwaren verwendet werden. Herstellungsland ist Japan.

Tarifnummer 412. Strohimitat. Zollsatz 80 M. für einen Doppelzentner. Die als Strohimitat, Kunstseidebändchen, nicht gewebt, nicht gezwirnt (laine artificielle) bezeichnete Ware besteht in etwa 1,5 Millimeter breiten, bandartigen Streifen, die durch nachträgliches Zusammenkleben einer größeren Anzahl äußerst dünner Kunstseidenfäden hergestellt sind. Derartige Streifen sind als nach Art der sogenannten Baumwollenspartarie hergestellte Ware ganz aus Seide nach der Tarifnummer 412, mit vertragsmäßig 80 M. für einen Doppelzentner zollpflichtig. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Baumwollenspartarie", Absatz 2. Verwendungszweck: Weberei und Flechterei. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 353. Sulfatterpentin. Zollfrei. Eine wasserklare, dünne, nach Terpentin riechende Flüssigkeit, die bei der Herstellung von Holzstoff zur Papierbereitung gewonnen sein soll. Der Verwendungszweck der Ware ist noch nicht bekannt. Nach dem Ergebnis der chemischen Untersuchung hat die Probe bei 15° C. eine Dichte von 0,871, das optische Drehungsvermögen beträgt — 17,7° W. Die Probe, die bei 155° C. zu sieden beginnt, mischt sich leicht mit Anilinöl, hat eine Bromzahl von 20, ist sehr empfindlich für rauchende Salpetersäure und enthält kein Mineralöl, keinen Aether oder Weingeist. Sie hat die Eigenschaft von einem Terpentinöl. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Terpentinöl". Eiserne Fässer, in denen die Ware eingeführt wird, bleiben gemäß Paragraphen 23 und 24, Ziffer 8 der Taraordnung zollfrei. Herstellungsland ist Schweden.

Tarifnummer 651 und 510. Pappen aus Linkrusta-Walton. Zollsätze 6 M. und 40 M. für einen Doppelzentner. Die Probe A stellt eine reichlich mit Füllstoffen versehene, sehr fest gepreßte und mit Leinölanstrich versehene graue Pappe aus Holzschliff mit wesentlicher Beimischung von chemisch bereitetem Holzstoff und Gespinstfasern dar. Wegen dieses letzten Bestandteiles ist die Ware als feine Pappe nach der Tarifnummer 651 zum Satze von 6 M. für einen Doppelzentner zu verzollen. Die Probe B ist eine Pappe von derselben Zusammensetzung; sie hat aber außerdem auf der Schauseite einen dicken Auftrag von einer mit hellgelbem Oelanstrich versehenen und durch Pressen gemusterten linoleumartigen Schicht erhalten, die sie für den angegebenen Verwendungszweck geeignet macht. Sie ist deshalb als Wandbekleidung aus linoleumähnlichem Stoffe nach der Tarifnummer 510 zum Satze von 40 M. für einen Doppelzentner zollpflichtig. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Pappen", Ziffer 1, sowie Stichwort „Wandbekleidungen", Ziffer 4. Verwendungszweck: Innere Ausstattung von Wagen. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 289. Zollbehandlung von Rückständen der Herstellung kaustischer Soda. Nach der Anzeige einer rheinischen Sodafabrikanten wird von ausländischen Firmen versucht, Rückstände von der Herstellung kaustischer Soda, die der Tarifnummer 289 und dem Zollsatze von 3,50 M. für einen Doppelzentner unterliegen, unter der unrichtigen Bezeichnung „rohe Soda" oder „Rohsoda" zum Satze der Tarifnummer 287 von 0,90 M. für einen

Doppelzentner einzuführen. Wie die angestellten Ermittelungen ergeben haben, ist die Ware tatsächlich bei einer Zollstelle der Rheinprovinz unter der falschen Bezeichnung eingegangen und zunächst zum Satze von 0,90 M. für einen Doppelzentner verzollt worden. Infolge späterer Zweifel der Abfertigungsbeamten wurde eine Warenprobe einem Sachverständigen zur Begutachtung vorgelegt und hierbei festgestellt, daß es sich um eine als feste kaustische Soda anzusehende Ware handelte. Die Untersuchung der Ware durch einen Amtschemiker bestätigte die Angabe des Sachverständigen. Nach dieser Untersuchung enthielt die Ware, die in undurchsichtigen Stücken von graubrauner Farbe und faserigem Gefüge besteht und an der Luft unter Wasseranziehung zerfließt, 9,9 Proz. kohlensaures Natrium und 87,7 Proz. Aetznatron. Rohsoda wird als Zwischenerzeugnis der veralteten Leblanc-Soda-Fabrikation gewonnen und soll im Handel nicht mehr vorkommen. Sie unterscheidet sich von der kaustischen Soda darin, daß sie beim Zerbrechen eine schiefergraue Farbe und poröses Gefüge zeigt. Sie ist einem Lavagestein ähnlich. Nach einer Mitteilung aus gewerblichen Kreisen soll auch versucht werden, kalzinierte Soda als Rohsoda einzuführen.

Tarifnummer 650. Aeste von gekochtem Holze. Zollsatz 3 M., vertragsmäßig 0,80 M. oder 1,25 M. für einen Doppelzentner. Die Ware besteht in formlosen, größeren und kleineren, stark durchfeuchteten Ast- und Faserstücken von Fichtenholz, die von der Zellstoffherstellung herrühren. Nach dem Ergebnis der chemischen Untersuchung ist die Ware als chemisch bereiteter Holzstoff zu behandeln und nach der Tarifnummer 650 mit 3 M. für einen Doppelzentner zollpflichtig. Bei der Einfuhr aus der Schweiz muß sie vertragsmäßig, wenn sie einen Wassergehalt von 50 Proz. oder darüber hat, mit 0,80 M. und, wenn der Wassergehalt weniger als 50 Prozent beträgt, mit 1,25 M. für einen Doppelzentner verzollt werden. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Zellstoff" und Vorbemerkung 9. Verwendungszweck: Rohmaterial zur Herstellung von Packstoff. Herstellungsland ist die Schweiz.

Tarifnummer 655. Imitiertes Pergamentpapier. Zollsatz 10 M., vertragsmäßig 6 M. für einen Doppelzentner. In zwei verschiedenen Stärken (Muster A auf einen Meter im Geviert ungefähr 43 Gramm, Muster B ungefähr 61 Gramm schwer) und in Form rechteckiger Bogen, sowie in Großhandelspackungen einzuführendes, durchscheinendes (pergamentpapierähnlich gemachtes), etwas welliges Papier von unreiner, grauweißer Farbe (sogenanntes Pergamentersatzpapier), welches nach Angabe der Fragesteller als Butterbrotpapier usw. dienen soll, augenscheinlich aber auch als Pauspapier verwendbar und deshalb als Packpapier nicht anzuerkennen, vielmehr den Druck-, Schreib-, Lösch- und Zeichenpapieren zuzuzählen ist. Die Ware ist nach der Tarifnummer 655 zum Zollsatze von 10 M., vertragsmäßig 6 M. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Papier", Ziffer 3 und Anmerkung zu 2 und 3. Herstellungsland ist Schweden.

Tarifnummer 554. Kunstleder. Zollsatz 30 M. für einen Doppelzentner. Die als Kunstleder (Lederimitation) bezeichneten Warenproben stellen rötlichbraune, rechteckige, nach Leder riechende Stücke von etwa 6,5 Millimeter Dicke und geringer Festigkeit dar, die auf beiden Seiten mit eingepreßten gitterförmigen Mustern versehen sind. Durch die chemische und mikroskopische Untersuchung sind als Bestandteile der Ware stark zerkleinerte Lederabfälle, pflanzliche Gespinstfasern (Baumwolle, Jute), Wolle und grobe Tierhaare, Holzzellulose, Mineralbestandteile 12,36 Prozent Eisenoxyd und Ton), ferner geringe Mengen von Gerbstoffen und Fett, sowie ein orangeroter Teerfarbstoff nachgewiesen worden. Es liegt somit ein teilweise aus Lederabfällen zusammengesetztes Kunstleder vor, das nach der Tarifnummer 554 zum Satze von 30 M. für einen Doppelzentner zollpflichtig ist. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Kunstleder". Die Ware soll als Zwischenschicht in Stiefeln, als Zwischenabsatz und Brandsohle verwendet werden. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Technische Notizen.

Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung der Sapetersäure auf Baumwollzellulose von Dr. **Adolf Lipschitz**. (Dissertation). Die Versuche von E. Knecht[1]) über die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Baumwollzellulose haben gezeigt, daß die Zellulose hier einer ähnlichen Veränderung unterliegt wie bei der Merzerisation mit Natronlauge. Die vorliegende Arbeit hatte den Zweck, diese Reaktion und die entstehenden physikalischen und chemischen Veränderungen der Zellulose weiter zu untersuchen.

Die Arbeiten von Knecht vom Jahre 1904 haben ergeben, daß die eigentliche merzerisierende Wirkung der Salpetersäure erst bei 76° Tw. (spez. Gew. 1,38) anfängt und ferner, daß die geeignetste Konzentration der Säure die vom spez. Gew. 1,415 (83,5° Tw.) ist. Verwendet man Säure von unter 1,415, so ist die merzerisierende Wirkung der Salpetersäure nicht vollständig ausgeprägt.

Hübner und Pope[2]) haben gezeigt, daß bei der mit HNO_3 1,325 (65° Tw.) behandelten Baumwolle die Benzopurpurinaufnahme, das Charakteristikum für die Merzerisation, noch sehr klein ist im Verhältnis zu der mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,415 stattfindenden Farbstoffaufnahme.

Nach Grandmougin[3]) ist mit der Konzentration der Säure von 1,332 (36° Bé) noch keine Einschrumpfung erzielbar, dagegen, wie schon in der ersten Arbeit von Knecht erwähnt wurde, verursacht die Salpetersäure vom spez. Gew. 1,410 (65 pCt. Salpetersäure) eine erhebliche Kontraktion mit gleichzeitiger Verdoppelung der Zerreißfestigkeit. Mit stärkerer Säure erhält man, wie es Vieille[4]) und Häussermann[5]) gezeigt haben, Xyloidine von verschiedenem Gehalt an Stickstoff. Bei Anwendung einer Salpetersäure 1,52 (96 pCt.) erhielt Vieille Nitrozellulose mit 12,65 pCt. Stickstoff, deren Bildungsweise durch Saposchnikow[6]) auf Grund des hohen Salpetersäuredampfdruckes erklärt wurde. Schon die Bildung von Xyloidin findet unter vollständigem Zerfall der Baumwollfaser statt.

Es ist wahrscheinlich, daß die Einwirkung der Salpetersäure vom spez. Gew. 1,415, die fast ausschließlich im Laufe der vorliegenden Arbeit zur Verwendung kam, ein Vorgang ist, der sich wie folgt abspielt: Zuerst tritt die Merzerisation ein, die in der starken Kontraktion und Aufschwellung der losen Faser besteht. Wie Hübner und Pope[7]) gezeigt haben, dreht sich ferner bei diesem Vorgang die Faser um sich selbst (Verzwirnung, Twist). Dieser physikalische Vorgang ist nach einigen Sekunden beendet und parallel mit ihm verläuft die chemische Wirkung der Säure. Von vornherein sei erwähnt, daß es sich hier um keine definierte Verbindung zwischen Salpetersäure und Zellulose in bestimmten und scharf begrenzten Verhältnissen handelt. In erster Linie findet, wie Knecht[8]) zeigte, die Bildung eines losen Zellulosenitrats statt. Danach beginnt die Bildung eines stabilen Nitrats. Die Baumwolle wird erst oberflächlich angegriffen. Die Intensität der Reaktion bei dem fortwährenden Weitereingreifen der Salpetersäure hängt von der Zeit und der Verteilung der Zellulose ab. Auf diese Weise bildet sich zuerst auf der Oberfläche der Faser eine salpetersäurereichere dünne Schicht. Sie besitzt die Eigenschaft, sich in dem Ueberschuß der Säure aufzulösen, nachdem sie eine bestimmte Salpetersäuremenge aufgenommen hat. Bei sehr starker Verdünnung der Lösung fallen weiße Flocken aus. Das so entstandene Produkt bildet sich einheitlich aus der ganzen Zellulose, die einer tagelangen Behandlung bei Zimmertemperatur mit der HNO_3 unterliegt. Die Substanz entspricht auch den von Häussermann und späterhin von Jentgen[9]) beschriebenen Xyloidinen von gleichem Stickstoffgehalt. In beiden Fällen läßt sich die Substanz weder in Aether-Alkohol, Essigester, noch in Azeton auflösen; mit Jodlösung (Jodkaliumjodid) entsteht eine tiefblauschwarze Färbung und außerdem reduziert das stickstoffhaltige Produkt ammoniakalisches Silbernitrat.

Nachdem nun die Zellulose das Maximum des Stickstoffs aufgenommen hat, beginnt die Einwirkung der Säure als Oxydationsmittel, unter Bildung von Oxyzellulose. Parallel hiermit geht die Zersetzung des gebildeten Nitrats vor sich.

Chardonnet[10]) hat für die Denitrierung der Nitrozellulose Salpetersäure von 1,32 spez. Gew. vorgeschlagen und nimmt an, daß es sich nur um eine Verseifung des Esters, wie bei der Verwendung der konz. Schwefelsäure handelt.

Häussermann[11]) hat konstatiert, daß dabei eine Desaggregierung des Fasermaterials und Bildung von Oxalsäure in der Lösung vor sich geht. Bei Verwendung einer 100prozentigen Salpetersäure hat Vignon gezeigt, daß sich Oxyzellulose direkt bildet. Eine weitere Annahme wäre nach Vignon[12]) die Bildung von Oxyzellulosenitrat. Dafür spricht das Verhalten gegen Neßlersches Reagens, während das Abstoßen des Methylenblaus hiergegen spricht.

Die Einwirkung der Salpetersäure vom spez. Gew. 1,415 unterscheidet sich von der Einwirkung der Salpeterschwefelsäure dadurch, daß sich im ersten Falle geringere Wassermengen von der Salpetersäure abspalten, also kein Monohydrat der Salpetersäure entstehen kann. Darüber klären uns die Arbeiten von Saposchnikow auf. Da die Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 ein Monohydrat ist, bildet sie, wie Vieille gezeigt hatte, analoge Produkte, wie man sie durch Behandlung der Baumwolle mit Mischsäure erhält.

In dem hier behandelten Falle findet wahrscheinlich eine Bildung von Additionsprodukten der Zellulose und deren Derivaten mit der Salpetersäure statt.

---

[1]) Journ. Soc. Dyers & Colourists **12**, 89 (1896). Ber. **37**, 549 (1904).

[2]) Journ. Soc. Chem. ind. **23**, 406 (1904).

[3]) Zeitschr. f. Farbenindustrie **6**, 3 (1907).

[4]) Compt. rend. **95**, 132 (1882).

[5]) Zeitschr. f. Schieß- und Sprengwesen **3**, 121 (1908).

[6]) Zeitschr. f. Schieß- und Sprengwesen **1**, 453 (1906); [Zeitschr. f. angew. Chem. **23**, 1761 (1910). Journ. russ. chem.-phys. Ges. **38**, 1192 (1910); **41**, 1712.

[7]) Journ. Soc. chem. Ind. **23**, 409 (1904).

[8]) Ber. **37**, 550 (1904).

[9]) Zeitschr. f. angew. Chem. **25**, 944 (1912).

[10]) D. R. P. Nr. 46,125 vom 4. März 1888 und Nr. 56,655 vom 23. April 1890.

[11]) Chem. Zeitg. **29**, 421 (1905).

[12]) Bull. Soc. chim. **25**, 131 (1901).

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Zellulose hängt nach meinen Versuchen von drei Faktoren ab: a) Konzentration der Säure, b) Zeit und c) Temperatur.[13]) Wird die Konzentration konstant gehalten, so lassen sich durch entsprechende Verkürzung der Zeit und Erhöhung der Temperatur gleiche Resultate erreichen. Bemerkenswert ist, daß bei einer Versuchsdauer von drei Stunden und 1,415 spez. Gew. der Salpetersäure das Maximum von festgebundenem Stickstoff bei 31° C. erreicht wird, und daß schon bei einer Steigerung von 30 Zentigraden d. h. bei 61° C. Oxyzellulose unter Verlust des ganzen Stickstoffs auftritt. Dahingegen wird bei einer Versuchstemperatur von 16° C. das Maximum an Stickstoff erst nach sieben Stunden erreicht und es dauert zwei bis drei Monate, bis das Produkt vollständig in Oxyzellulose verwandelt ist.

Zum erstenmale haben Cross und Bevan[14]) durch Erhitzen auf 80—100° C mit 60prozentiger HNO_3 Oxyzellulose erhalten. Später haben Nastukoff,[15]) Bull,[16]) von Faber und Tollens[17]) die Salpetersäureoxyzellulose untersucht. Nach dem Vorschlage von Nastukoff, die Oxyzellulosen, hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Alkalien, in drei Klassen zu trennen, wird allgemein die Salpetersäurezellulose als β-Oxyzellulose bezeichnet. Durch monatelanges Behandeln der Zellulose bekam ich eine kolloidale Wasserlösung der Oxyzellulose, ähnlich derjenigen, die Nastukoff[18]) mit neutralem Kaliumpermanganat dargestellt hat. Durch ihre stark reduzierende Wirkung unterscheidet sich diese Lösung von der von Guignet[19]) mit Schwefelsäure gewonnenen „kolloidalen Zellulose".

Bei der ultramikroskopischen Untersuchung einer kolloidalen Lösung, die nach zweimonatlicher Behandlung von Zellulose mit Salpetersäure 1,415 spez. Gew. erhalten wird, zeigen sich viele ultramikroskopische Teilchen, dagegen sind nach fünfmonatlicher Behandlung die Teilchen amikroskopisch. Beim Erwärmen schlägt die Farbe der kolloidalen Lösung ins Gelbe, bei längerem Kochen fällt eine gallertartige Masse nieder, die beim Erstarren ein hornartiges Aussehen hat.

Die Salpetersäure-Oxyzellulose besitzt ein sehr starkes Reduktionsvermögen; so gibt sie mit ammoniakalischer Silbernitratlösung sogleich einen schweren Niederschlag. Ein ebenso starkes Reduktionsverhalten zeigt sie mit Fehlingscher Lösung. Nach den Untersuchungen von Schwalbe[20]) beträgt die Kupferzahl der Chlorkalk-Oxyzellulose 7,6—7,9, diejenige anderer Oxyzellulosen dagegen z. B. der mit Permanganat[21]) gewonnenen 18,6. Eine sehr hohe Zahl zeigt die mit Natriumhypochlorit und Kohlensäure aus Baumwollsatin dargestellte Oxyzellulose,[22]) nämlich 34,9. Letzthin hat Oertel[23]) elektrolytisch in neutralem Chlorkaliumbade eine Oxyzellulose mit 39,5 Kupferzahl gewonnen. Umso bemerkenswerter ist es nun, daß durch Salpetersäureeinwirkung hergestelltes Zellulosederivat Kupferzahlen von 30—35 zeigt.

Man könnte daraus schließen, daß das mit Salpetersäure gewonnene stickstoffhaltige Produkt eine Oxyzellulose oder deren Derivat ist. Dagegen spricht dessen Verhalten gegen Methylenblau, indem es, im Gegensatz zu der Oxyzellulose, diesen Farbstoff abweist. Bei der Einwirkung der Salpetersäure von 1,415 spez. Gew. auf Baumwollzellulose beginnt die Bildung von Oxyzellulose, bei Innehaltung einer konstanten Versuchstemperatur von 16 bis 17° C. erst nach drei Tagen. Dagegen bei Beibehaltung einer bestimmten Dauer, z. B. drei Stunden, beginnt sie erst bei einer Temperatur von 31° C. Dies wurde einerseits bewiesen durch kleine Proben mit Methylenblaufärbungen. Außerdem sprechen dafür die physikalischen Eigenschaften. So z. B. die Zerreißfestigkeit, die bei Bildung von Oxyzellulose niedriger ist als bei der gut gebleichten Baumwollzellulose, dem Ausgangsmaterial. Mit der Bildung von Oxyzellulose geht scharf Hand in Hand die steigende Entstehung von salpetriger Säure aus der gebundenen Salpetersäure.

Eine sehr charakteristische Eigenschaft der mit Salpetersäure behandelten Baumwollzellulose ist ihr Verhalten gegen Farbstoffe. Man kann fast sagen, daß für alle Farbstoffe aller Klassen eine mehr oder weniger starke Aufnahmefähigkeit zu konstatieren ist. Der Grad dieser letzteren hängt meistens sehr davon ab, ob die behandelte Baumwolle gebundenen Stickstoff enthält oder ob bei der Salpetersäure-Behandlung die Zellulose nur eine Merzerisation durchmachte.

Bekannt ist die erhöhte Affinität des mit Natronlauge merzerisierten Garnes zu den meisten Farbstoffen. Diese gesteigerte Aufnahmefähigkeit ist bei der Behandlung mit Salpetersäure immer größer als bei der mit Natronlauge. Es sei aber betont, daß der Effekt der Merzerisation des Baumwollgarnes vom physikalischen Standpunkte aus mit Natronlauge höher ist als mit Salpetersäure, ohne Unterschied der Dauer der Behandlung, ob 30 Sekunden oder 5 Minuten. So z. B. beträgt die Kontraktion bei Natronlauge 22 pCt., bei Salpetersäure aber nur 18 pCt. Justin-Müller[24]) und Dreaper[25]) behaupten, daß die erhöhte Aufnahmefähigkeit der merzerisierten Baumwolle dadurch zu erklären ist, daß die gequollene Fasersubstanz sich dem kolloidalen Zustande nähert. Wäre dies die einzige Ursache der erhöhten Affinität zu den Farbstoffen und speziell zu substantiven, so müßte nach dem oben über die Kontraktion Gesagten die Natronlaugemerzerisation höhere Resultate geben, als die Salpetersäuremerzerisation. Fünf Minuten behandelte Baumwolle enthält aber noch keinen Stickstoff und erst mit der steigenden Stickstoffaufnahme steigt auch die Affinität. Folglich muß man annehmen, daß die Ursache außer in der physikalischen auch in der chemischen Veränderung zu suchen ist. Nach meiner Ansicht kann, je nach der Farbstoffklasse, der an die Zellulose gebundene Stickstoff in der Form eines Salpetersäureesters, oder in anderen Fällen wieder die Konstitutionsänderung des Zellulosemoleküls die Ursache zur höheren Farbstoffaufnahme sein. Für die letzterwähnte Annahme spricht folgender Umstand: Vergleicht man Ausfärbungen von Baumwolle, die fünf Minuten oder 30 Sekunden mit Salpetersäure behandelt, sodann mit Ammoniumsulfid denitriert wurden, so zeigt sich, daß die letztere in einigen Fällen stärker ausgefärbt ist. In welcher Form auch die Salpetersäure an die Zellulose gebunden ist, so besitzt letztere ohne Zweifel immer noch saure Eigenschaften, d. h. die Salpetersäure gibt der Zellulose salpetersauren Charakter.

Nach Häussermann[26]) bildet sich zwar die sog. Azid-Zellulose von Bumcke und Wolffenstein durch Verseifen des Nitrats, welches durch Salpetersäure 1,47 spez. Gew. aus Zellulose erhalten wird. Häussermann nimmt aber nicht an, daß sie saure Eigenschaften besitze. Nach meiner Ansicht sollte es doch der Fall sein. Im gleichen Sinne ist ja die denitrierte Kollodiumwolle eine Azid-Zellulose. Hätte diese Substanz in der Tat sauren Charakter, so würde darin die Erklärung liegen, warum die Chardonnet-Seide Farbstoffe direkt aufnimmt. Der saure Charakter der behandelten Baumwolle erklärt die direkte Affinität derselben zu Farbstoffen. Es sei in bezug hierauf an Wolle erinnert, die diesen Charakter besitzt und deren Farbstoffaufnahmefähigkeit man durch Zugabe von Essigsäure oder Schwefelsäure merklich erhöhen kann.

Der spezifische, salpetersaure Charakter der behandelten Baumwolle — als Oxydationsmittel — erklärt die stark erhöhte Farbstoffaufnahme für Schwefel- und speziell für Küpenfarbstoffe: schon in der Küpe beginnt der reduzierte Farbstoff durch die Oxydation an der Zellulose anzuheften. Für die Anwesenheit von Salpetersäure in leicht beweglicher Form spricht der Umstand, daß nicht alle Farbstoffe gegen diese Säure bei der Temperatur der Ausfärbung beständig sind, so daß es vorkommt, daß in solchen Fällen der Farbstoff zerstört wird. Die Salpetersäure ist aber in der Zellulose stark gebunden, folglich findet die Zersetzung des Farbstoffes auf der Faser selbst statt. Diese Unbeständigkeit zeigt z. B. die chromophore Gruppe im Heliotrop BB (Bayer), Immedialreinblau Cassella), Algolrot B (Beyer) und Tannin.

Das Ergebnis der von Lipschitz angestellten und in der Dissertation näher beschriebenen Versuche ist folgendes:

Bei der Einwirkung von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,415 auf Baumwollzellulose findet schon nach 2 Sekunden Merzerisation der Faser statt und zwar ohne Bildung von stabilem Nitrat. Es entsteht zunächst ausschließlich labiles Nitrat; stabiles Nitrat wird erst durch längere Einwirkung gebildet.

Im stabilen Nitrat erreicht der Stickstoffgehalt bei gewöhnlicher Temperatur das Maximum nach 7stündiger Einwirkung. Dieses Maximum erhält sich 3 Tage lang konstant, worauf Zersetzung des Nitrats unter gleichzeitiger Bildung von Oxyzellulose beginnt. Das nach 3 Monaten erhaltene Produkt ist fast stickstoffrei. Bei gesteigerter Temperatur spielt sich der Vorgang viel schneller ab. So beginnt z. B. bei 31° die Zersetzung schon nach 3 Stunden, während sie bei 61° und derselben Zeit vollständig ist.

Der betreffende Salpetersäureester der Zellulose zeichnet sich durch großes Reduktionsvermögen aus.

Es ist durch die mikroskopische Untersuchung nachgewiesen daß durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Baumwolle eine eigentliche Merzerisation stattfindet. Dies wird außerdem durch das Verhalten der resultierenden Verbindung gegen Farbstoffe sowie durch die Zunahme ihrer Festigkeit bestätigt.

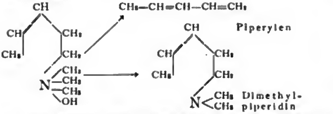
Hinsichtlich des Verhaltens gegen Farbstoffe kann man sagen, daß, mit Ausnahme von Methylenblau alle geprüften Farbstoffe, die mit Salpetersäure behandelte Baumwolle mehr oder weniger tiefer anfärben als unbehandelte gut gebleichte Faser. Je nach der Natur des Farbstoffes wird die gesteigerte Aufnahmefähigkeit nicht durch einen einzigen Vorgang physikalischer oder chemischer Natur bedingt, sondern es muß angenommen werden, daß der Färbeprozeß zugleich ein physikalisch-kolloidaler und ein rein chemischer Vorgang ist. Dieser letztere beruht einerseits auf Veränderung des Zellulosemoleküls, andererseits auf Anwesenheit des Salpetersäurerestes in der behandelten Zellulose.

---

[13]) Ein Faktor, auf den wohl die verschiedentlichen Resultate einiger bisher veröffentlichter Untersuchungen zurückzuführen sind.
[14]) Journ. Soc. Chem. **43**, 22 (1883) Zellulose S. 56.
[15]) Bull. Mulh. **62**, 493 (1892); Ber. **34**, 722, 3589 (1901).
[16]) Journ. Soc. Chem. **71**, 1090 (1897).
[17]) Ber. **32**, 2589 (1899).
[18]) a. a. O.
[19]) Compt. rend. **33**, 918 (1846).
[20]) Ber. **40**, 1347 (1907).
[21]) Nastukoff, Ber. **34**, 720 (1901).
[22]) C. Piest, Die Zellulose, S. 132. — Schwalbe, Z. f. angew. Ch. **20**, 2172 (1902).
[23]) Zeitschr. f. angew. Chem. **26**, 247 (1913).
[24]) Zeitschr. f. Farbenindustrie **3**, 251 (1904).
[25]) Chem. News **90**, 179 (1904).
[26]) Zeitschr. f. Schieß- und Sprengwesen 1, 39, 305 (1906).

Ueber den Piperylenkautschuk. Nachdem aus dem Butadien $CH_2=CH-CH=CH_2$, dem Isopren $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ und dem β, γ-Dimethylbutadien $CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$ die betreffenden synthet Kautschuke hergestellt und von C. Harries (Lieb. Ann. 383,189) eingehend untersucht worden waren, lag die Vermutung nahe, daß auch andere Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen sich zu Kautschuken polymerisieren lassen würden. Nähere Untersuchungen zeigten, daß im allgemeinen die höhermolekularen Butadienabkömmlinge, z. B. das β.γ-Diaethylbutadien $CH_2=C(C_2H_5)-C(C_2H_5)=CH_2$ und das α-Phenylbutadien $C_6H_5-CH=CH-CH=CH_2$ wohl infolge sterischer Hinderungen nicht oder jedenfalls sehr schwierig in Kautschuk überführbar sind; sie lieferten, wenn sie unter den gewöhnlichen Bedingungen im Einschlußrohr erhitzt wurden, nur harzige oder schmierige Produkte. Das Piperylen oder a-Methylbutadien $CH_3-CH=CH-CH=CH_2$ gab dagegen bei dieser Behandlung ein schönes, elastisches Polymerisationsprodukt, das sich bei näherer Untersuchung als ein wirklicher, allerdings mit dem natürlichen nicht identischer Kautschuk erwies.

Piperylen stellt man gewöhnlich nach der Methode von A. W. v. Hofmann (Ber. 14, 663) dar, indem man Piperidin $C_5H_{11}N$ erschöpfend methyliert und dann die entstandene quaternäre Ammoniumbase trocken destilliert. Dabei zerfällt diese teils in Methylalkohol und Dimethylpiperidin, teils in Trimethylamin, Wasser und Piperylen:



Außer diesem Verfahren haben sich noch zwei andere Methoden für die Darstellung von Piperylen als gangbar erwiesen.

Behandelt man Acrolein nach der Methode von Grignard mit Magnesiumbromaethyl und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so bildet sich ein ungesättigter sekundärer Alkohol. Diesem kann leicht durch Kochen mit Phthalsäureanhydrid und anderen wasserabspaltenden Mitteln ein Mol. Wasser entzogen werden, wodurch Piperylen entsteht:

$$CH_2=CH-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} \longrightarrow CH_2=CH-C\begin{matrix}\diagup OMgBr\\ -C_2H_5\\ \diagdown H\end{matrix} \longrightarrow CH_2=CH-CH\begin{matrix}\diagup OH\\ -CH_2-CH_3\end{matrix}$$

$$\longrightarrow CH_3-CH=CH-CH=CH_2$$

Bei diesem Verfahren sind die Ausbeuten an Piperylen nur ungenügend. Bedeutend rationeller ist folgende Synthese:

Läßt man auf Ameisensäureäthylester Magnesiumbromäthyl einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so entsteht Diäthylkarbinol:

$$H.C\begin{matrix}\diagup O\\ -OCH_2.CH_3\end{matrix} \longrightarrow HC\begin{matrix}\diagup OMgBr\\ -CH_2-CH_3\\ \diagdown CH_2-CH_3\end{matrix} \longrightarrow HC\begin{matrix}\diagup OH\\ -CH_2-CH_3\\ \diagdown CH_2-CH_3\end{matrix}$$

Dieser Körper geht beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln leicht in Δ^2-Amylen über. Durch Einwirkung von Brom entsteht daraus 2·3-Amylenbromid, das sich durch Abspaltung von Bromwasserstoff vermittelst des Natronkalkverfahrens von C. Harries (Lieb. Ann. 383, 175) in befriedigender Ausbeute in Piperylen überführen läßt:

$$\begin{matrix}CH_2-CH_3\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH_2-CH_3\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2-CH_3\\ |\\ CH\\ \|\\ CH-CH_3\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2-CH_3\\ |\\ CHBr\\ |\\ CHBr-CH_3\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH-CH_2\\ \|\\ CH\\ |\\ CH-CH_3\end{matrix}$$

Die bei den beiden obigen Prozessen entstandenen Kohlenwasserstoffe lassen sich leicht in das für das Piperylen charakteristische Tetrabromid überführen, wodurch ihre Identität mit dem v. Hofmannschen Piperylen erwiesen ist.

Die Kautschukpolymerisation des Piperylens vollzieht sich nicht ganz so leicht wie die des isomeren Isoprens. Während beim Isopren eintägiges Erhitzen im Einschlußrohr auf 95—100° genügt, muß man das Piperylen mindestens 14 Tage auf 105—110° erwärmen, um gute Ausbeuten an Kautschuk zu erzielen. Der Kautschuk, welcher hierbei aus dem Piperylen entsteht, ist farblos, bisweilen gelblich-braun und sehr schön elastisch. Er unterscheidet sich äußerlich durch nichts vom Isoprenkautschuk oder vom frisch umgefällten natürlichen Kautschuk. Auch Lösungsmitteln gegenüber verhält sich der Piperylenkautschuk genau wie die beiden letztgenannten Kautschuke. Die Aehnlichkeit der drei Kautschuke geht sogar soweit, daß weder ihre Bromadditionsprodukte noch ihre Nitrosite sich wesentlich in Bezug auf ihr Aussehen, ihre Zusammensetzung sowie ihr chemisches Verhalten unterscheiden. Eine deutliche Verschiedenheit läßt sich jedoch schon feststellen, wenn man Chlorwasserstoffgas auf die Chloroformlösungen der drei Kautschuke einwirken läßt. Während sowohl der Isoprenkautschuk als auch der natürliche Kautschuk dabei leicht und glatt in das betreffende Kautschukhydrochlorid übergeht, erweist sich der Piperylenkautschuk als vollkommen indifferent gegen Salzsäuregas. Vielleicht wird der Piperylenkautschuk auf Grund dieser Eigenschaft noch einmal eine besondere praktische Bedeutung erlangen.

Ein Mittel, die Verschiedenheit der drei Kautschuke mit Sicherheit festzustellen, gibt uns die Ozonmethode von C. Harries an die Hand. Das aus dem Piperylenkautschuk hergestellte Diozonid unterscheidet sich äußerlich zwar nicht von den Diozoniden der beiden anderen Kautschuke; es hat auch die gleiche Zusammensetzung und die gleiche Molekulargröße. Beim Erhitzen mit Wasser zersetzen sich alle drei Ozonide, das des Piperylenkautschuks allerdings mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit als die der beiden anderen. Während nun das Isoprenkautschukozonid und das Ozonid des natürlichen Kautschuks bei diesem Zerfall fast quantitativ Laevulinsäure $CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH$ resp. Laevulinaldehyd $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CHO$ liefern, gibt das Piperylenkautschukozonid hierbei Methylbernsteinsäure $COOH-CH(CH_3)-CH_2-COOH$ und einen Aldehyd, den man wohl als den bisher noch unbekannten Methylsuccindialdehyd $CHO-CH(CH_3)-CH_2-CHO$ ansprechen muß. Dieselben Produkte liefert naturgemäß das Piperylenkautschukdioxozonid beim Verkochen mit Wasser.

Aus den Ergebnissen der Ozonidspaltung kann man auf den Bau der Kautschukmoleküle Schlüsse ziehen. Harries nimmt an, daß bei der Bildung des Isoprenkautschuks aus dem Isopren zwei Moleküle dieses Kohlenwasserstoffs unter Bildung eines 8-Ringes zusammentreten. Zuerst verschieben sich nach seiner Ansicht die Doppelbindungen ganz wie bei den 1·4-Additionsreaktionen nach der Mitte zu, wodurch an den Enden der Kohlenstoffkette in 1·4-Stellung die Valenzen frei werden und sich nun mit den entsprechenden Valenzen eines zweiten Moleküls zusammenschließen können.

$$\begin{matrix}CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2\\ \text{Isopren}\\ CH_2=CH-C(CH_3)=CH_2\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2=C(CH_3)=CH-CH_2\\ \vdots \qquad\qquad \vdots\\ CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2\\ | \qquad\qquad |\\ CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2\end{matrix}$$

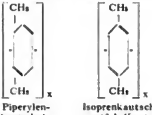
Es entsteht so 1·5-Dimethylcyclooctadien Δ 1·5, aus dem sich durch Aneinanderlagerung einer unbekannten Anzahl von Molekülen das Kautschukmolekül bildet.

Nimmt man an, daß bei der Kautschukpolymerisation des Piperylens der Prozeß analog verläuft, so erhält man ein Kautschukmolekül, das durch Zusammenlagerung einer unbekannten Anzahl von 1.5-Dimethylcyclooctadien Δ 2·6-Molekülen entstanden ist:

$$\begin{matrix}CH_3-CH=CH-CH=CH_2\\ \text{Piperylen}\\ CH_2=CH-CH=CH-CH_3\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3-CH-CH=CH-CH_2\\ \vdots \qquad\qquad \vdots\\ CH_2-CH=CH-CH-CH_3\end{matrix} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix}CH_3-CH-CH=CH-CH_2\\ | \qquad\qquad |\\ CH_2-CH=CH-CH-CH_3\end{matrix} \longrightarrow \left[\begin{matrix}CH_3-CH-CH=CH-CH_2\\ | \qquad\qquad |\\ CH_2-CH=CH-CH-CH_3\end{matrix}\right]_x$$

Nach dieser Theorie liefert also das Piperylen in Uebereinstimmung mit dem experimentellen Befund einen dem natürlichen Kautschuk und dem Isoprenkautschuk isomeren Körper:



Piperylen-kautschuk. Isoprenkautschuk u. natürl. Kautschuk

Aus diesen Formeln ersieht man sofort, daß bei der Ozonidspaltung des Piperylenkautschuks Methylbernsteinaldehyd resp. -säure, bei der des Isoprenkautschuks und des natürlichen Kautschuks Lävulinaldehyd resp. -säure sich bilden muß.

Zu erwähnen ist noch, daß bei der Piperylenkautschukpolymerisation ebenso wie bei den anderen normalen Kautschukpolymerisationen wechselnde Mengen eines terpenartigen Nebenproduktes sich bilden. Schönberg.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. Oktober 1914	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.-, Ausl. M. 22.-, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redakt. an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bez. sow. für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heyse-Str. 26.	4. Jahrgang Nr. 18

Die Technik der Gewinnung und Verarbeitung von Kautschuk auf der IV. Internationalen Kautschuk-Ausstellung in London.

Von Ingenieur P. Hoffmann in Berlin-Zehlendorf.

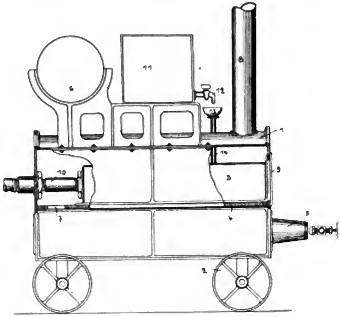
Ein Vergleich zwischen der Kautschukausstellung von 1911 und der diesjährigen fällt, was die maschinellen Einrichtungen betrifft, für die letztere sehr ungünstig aus, denn die führenden englischen Spezialmaschinenfabriken, die damals bedeutende Stände hatten, waren diesmal ferngeblieben. Dies wird vor allem damit begründet, daß die seinerzeit aufgewendeten Kosten, man nennt beispielsweise 30000 Mk. für eine einzige Firma, sich nicht gelohnt hätten; auch die Ausstellung von 1912 in Amerika sei in bezug hierauf wenig günstig gewesen. Es mag ja zutreffen, daß alles dieses dazu beigetragen hat, manche Firma abzuschrecken, der Hauptgrund scheint mir indessen die unsichere politische Lage gewesen zu sein, denn es kann heute kaum bezweifelt werden, daß man in England schon zu der Zeit, als die Vorbereitungen für die Ausstellung getroffen wurden, mit einem baldigen Krieg gegen Deutschland gerechnet hat. Wie wenig man ein Interesse daran hatte, gute Beziehungen zwischen Deutschland und England zu pflegen und demgemäß auf Deutschland Rücksicht zu nehmen, geht beispielsweise aus dem offiziellen Ausstellungsführer klar hervor. Während der Führer von 1911 nach dem Bilde des englischen Königs in erster Linie das des Deutschen Kaisers enthielt und erst an fünfter Stelle das des Präsidenten Falliers, hatte man es diesmal für richtig befunden, den Deutschen Kaiser überhaupt fortzulassen, statt dessen an zweiter Stelle den Präsidenten Poincaré und hierauf den König von Belgien zu bringen, womit die Reihe der europäischen Staatsoberhäupter zu Ende war. Es waren somit nur die „Verbündeten", soweit sie für die Ausstellung in Frage kommen, vertreten. Da man bei dieser Sachlage offenbar Mühe hatte, die erforderliche Anzahl von Ausstellern zusammen zu bekommen, wurde die Ausstellung auf Baumwolle, Fasern und andere tropische landwirtschaftliche Produkte erstreckt, so daß der verfügbare Raum völlig besetzt war.

Dem landwirtschaftlichen Charakter, den die Ausstellung somit trug, entsprechend war vor allen Dingen das zur Aufbereitung des Rohstoffes Erforderliche zur Darstellung gebracht; Zapfgeräte bekannter Bauart, Behälter zum Auffangen und Sammeln der Kautschukmilch und andere hierbei benutzte Geräte manigfacher Art. Den Hauptausstellungsgegenstand bildeten naturgemäß Rohstoffproben, zum Teil in erheblichen Mengen und hervorragender Qualität, so waren beispielsweise ausgezeichnete Posten von Plantagenkautschuk auf verschiedenen Ständen zu sehen.

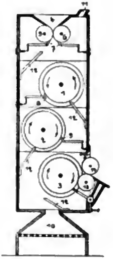
Die für Pflanzer bestimmten Maschinen waren Räuchermaschinen, Waschmaschinen und eine Blockpresse. Während früher auf den Pflanzungen zum Koagulieren des Kautschuks fast ausnahmslos Säuren benutzt wurden, macht man neuerdings Versuche mit Räuchermitteln, da der in solcher Weise behandelte Parakautschuk bekanntlich qualitativ kaum übertroffen worden ist. Zur Erzeugung des erforderlichen Rauches ist eine Maschine von der The Rubber Curing Patents Syndicate Limited in London bestimmt, welche in Figur 1 im schematischen Vertikallängsschnitt dargestellt ist. Sie besteht aus einem Kessel 1, der auf einem Wagengestell 2 angeordnet ist und eine wagerechte Retorte 3 enthält. Der Boden 4 dieser Retorte wird durch einen Heizbrenner 5 in Weißglut versetzt, der mit flüssigem Brennstoff gespeist wird. Dieser ist in einem oberhalb des Kessels 1 gelagerten Behälter 6 enthalten und fließt dem Brenner unter Druck zu. Die Heizgase strömen durch eine Oeffnung 7 in der die Retorte tragenden Kesselquerwand hindurch, umspülen die Retorte und entweichen durch einen Schornstein 8. Ein Deckel 9 verschließt das vordere Ende und kann zur Reinigung der Retorte leicht entfernt werden. An das hintere Retortenende ist ein Rohr 10 angeschlossen, das durch Ansatzstücke beliebig verlängert werden kann und den entwickelten Rauch, beziehungsweise das gasförmige Räuchermittel unmittelbar in die Räucherkammer leitet.

Als Räuchermittel wird ein Produkt der trockenen

Destillation des Holzes, z. B. Holzteer, benutzt, der sich im Behälter 11 befindet und tropfenweise aus einem Hahn 12 in einen Trichter 13 fällt. Das an diesen angesetzte Rohr 14 mündet dicht über dem Retortenboden 4, so daß der genannte Stoff rasch vergast. Die Wirkung der Maschine soll eine ausgezeichnete sein, denn das Räuchermittel wird in stets gleicher Beschaffenheit geliefert. Infolge der Fahrbarkeit ist für eine Reihe von Räucherkammern oder Trockenhäusern nur eine einzige Maschine erforderlich. Eine Räuchervorrichtung besonders zum Koagulieren von Kautschukmilch zeigte die Firma Economic Rubber Machines Limited in London. Die Figur 2 gibt davon eine schematische Darstellung im Schnitt wieder. In einem schachtartigen Gehäuse sind mehrere Trommeln 1, 2, 3 übereinander angeordnet, welche durch einen außerhalb des Gehäuses liegenden Antrieb in der angegebenen Pfeilrichtung in Umdrehung versetzt werden. Die Trommeln dienen zur Aufnahme von Kautschukmilch, die durch einen Trichter 4 zugeführt wird, dessen Austrittsöffnung von zwei umlaufenden und mittels Federn gegeneinander gepreßten Walzen 5, 6 abgeschlossen wird. Die Kautschukmilch tritt zwischen diesen Walzen in dünner Schicht hindurch und wird durch federnde Abstreicher 7 von der Walzenoberfläche entfernt. Sie gelangt daher auf die erste Trommel 1, folgt deren Oberfläche, bis sie von einem Abstreicher 8 abgehoben wird, auf die nächste Trommel 2 geführt wird, die ebenfalls mit einem Abstreicher 9 versehen ist und schließlich die letzte Trommel 3 erreicht. Auf diesem Wege erstarrt der Kautschuk unter dem Einfluß des in einem unterhalb des Schachtes gelegenen Ofens 10 erzeugten Rauches, der durch den Schacht nach oben zieht und aus dem Abzugrohr 11 entweicht. Durch Platten 12 ist dafür gesorgt, daß der Rauch die Trommeln, soweit sie mit Kautschukmilch überzogen sind, sicher berührt. Seitliche Flanschen an den Trommeln verhindern das Herabfließen der Kautschukmilch von den Trommeln. Seitlich von der Trommel 3 sind zwei Walzen 13, 14 drehbar gelagert, von denen die Walze 13 an der Trommel anliegt. Sie nimmt daher bei der Drehung der Trommel den Kautschuk von ihr ab, so daß er zwischen den Walzen 13, 14 nach außen befördert wird. Außerdem pressen diese Walzen das ununterbrochen heraustretende Kautschukfell derart, daß der größte Teil der enthaltenen Flüssigkeit entfernt wird. Je nach der Art der zu behandelnden Kautschukmilch ist eine verschiedene Anzahl von Trommeln erforderlich. Um diese leicht verändern zu können, ist das ganze Gehäuse in eine Reihe von Abteilungen geteilt, die jeweils nur eine einzige Trommel enthalten, wie aus der Figur ohne weiteres ersichtlich ist. Die Abteile werden durch Schrauben miteinander verbunden und können somit in beliebiger Zahl übereinander gesetzt werden. Die hieraus sich ergebende Zerlegbarkeit der ganzen Vorrichtung erleichtert ihren Transport unmittelbar an die Gewinnungsstelle des Kautschuks sehr erheblich.



Figur 1.



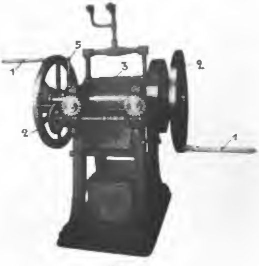
Figur 2.

Von den auf der Ausstellung vorhandenen Waschmaschinen sollen an dieser Stelle die ihrer Größe nach in erster Linie für Pflanzungen bestimmten Maschinen erläutert werden, während die übrigen später noch Erwähnung finden. Derartige Maschinen hatte die Firma Summerscales Limited in London ausgestellt. Sie waren im allgemeinen nach Art der im Haushalt üblichen Wring- oder Mangelmaschinen ausgebildet, meist lagen die Walzen übereinander, bei einer Maschine waren sie indessen schräg angeordnet. Der Walzdruck wurde entweder durch Bandfedern oder Schraubenfedern erzeugt, die Federspannung wurde durch Schraubenspindeln in der üblichen Weise geregelt. Eine der Maschinen war statt dessen mit Winkelhebeln ausgerüstet, von denen der eine Arm auf das Lager der Oberwalze wirkte, während die anderen Arme der beiden Hebel durch eine Schraubenspindel verbunden waren, so daß durch Gegeneinanderbewegen der freien Hebelenden der Preßdruck verändert werden konnte. Ein Lager der Oberwalze war mit einem Zeiger versehen, der sich über einer Skala am Maschinengestell bewegte, es konnte demgemäß die Einstellung der Walze genau festgestellt werden. Da es bei Maschinen für Pflanzungen besonders wichtig ist, daß keine Gestellbrüche vorkommen, die nur schwer ausgebessert werden können, hatten einige der Maschinen ein Gestell aus Gasrohr. Die Walzen waren

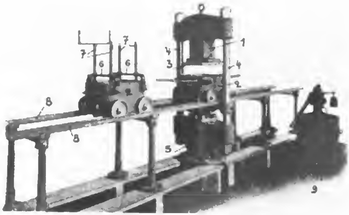
je nach dem Sonderzweck, für den sie bestimmt waren, mit verschiedenartiger Oberflächengestaltung versehen, sie bestanden zum Teil aus Holz, das mit einem kupfernen Mantel überzogen war, andere waren aus nickelplattiertem Eisen hergestellt. Die Größen der Walzen waren: 90 × 355, 90 × 500, 100 × 500 und 150 × 450 mm, der Antrieb erfolgte in der Regel von Hand, bei einigen war außerdem noch Riemenantrieb vorgesehen.

Bemerkenswert ist ferner eine Waschwalze, die sich auf dem Stande der Harburger Eisen- und Bronzewerke Aktiengesellschaft in Harburg befand, welche auch diesmal in ausgezeichneter Weise die deutschen Maschinenfabriken vertrat. Die Maschine, welche in Figur 3 veranschaulicht ist, war mit Walzen von 150 mm Durchmesser bei 300 mm Länge versehen, der Antrieb erfolgte von Hand durch vier Arbeiter, von denen je zwei an den langen Griffen 1 der schweren Schwungräder 2 angreifen können. Die Verstellung der Vorderwalze wird in der üblichen Weise durch Schraubenspindeln, Schneckenräder und Schnecken bewirkt, die Walzen sind oben mit einem Kasten 3 bedeckt, während unten ein Trog 4 mit Siebboden sich befindet. Der eine Zapfen jeder Walze trägt zwei Kuppelräder, die durch Vermittlung einer durch Handhebel 5 einstellbaren Kupplung abwechselnd eingerückt werden können. Hierdurch ist es in sehr einfacher Weise möglich, die Maschine sowohl zum Waschen, was ungleichmäßigen Antrieb der Walzen erfordert, als auch zum Auswalzen mit gleichmäßigem Antrieb zu benutzen.

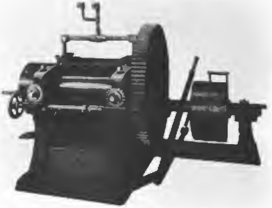
Die genannte Firma zeigte weiter eine hydraulische Kautschukblockpresse; vgl. Figur 4. Die Presse besitzt ein festes oberes Widerlager 1 mit in die Preßform 2 passender auswechselbarer Druckplatte 3 und dem durch Säulen 4 mit dem Widerlager 1 verbundenen Zylinder 5. Auf dem Kopf des in diesem beweglichen Kolbens ruht die unten durch eine an ihr angelenkte Platte verschlossene Blockform 2. Sie wird beim Hochgehen des Kolbens gegen das Widerlager 1 bewegt, wobei der in die Form eingebrachte Kautschuk durch die den Hohlraum der Form völlig ausfüllende Druckplatte 3 zusammengepreßt wird. An der Form sind zwei Bügel 6 angelenkt, durch die je zwei Druckschrauben 7 hindurchgeführt sind. Diese Schrauben dienen dazu, die Druckplatte 3 in ihrer tiefsten Lage innerhalb der Form festzuhalten, so daß nach Lösung der Platte 3 vom Pressenwiderlager das Druckwasser aus dem Zylinder 5 herausgelassen werden kann, während der Druck auf den Kautschuk in der Form unverändert bleibt. Die Handhabung der Form wird dadurch wesentlich erleichtert, daß die Form mit Rädern versehen ist, welche auf Schienen 8 laufen. Diese liegen zwischen den Säulen 4,



Figur 3.



Figur 4.



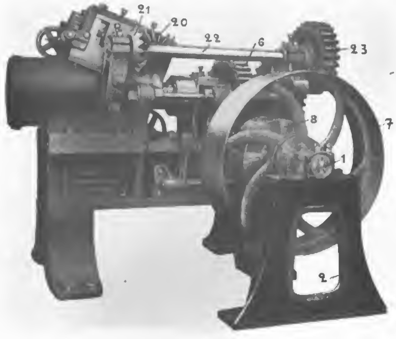
Figur 5.



Figur 6.

ruhen auf Stützen und sind nach beiden Seiten von der Presse aus soweit verlängert, daß bequem eine aus der Presse herausgefahrene Form gefüllt oder entleert werden kann, während gleichzeitig eine zweite unter der Presse ist. Da die Formen abwechselnd nach rechts und nach links gefahren werden, kann ohne Unterbrechung gearbeitet werden. Das Druckwasser liefert eine Preßpumpe 9 für Handbetrieb, die mit Doppelkolben, Sicherheitsventil und Manometer ausgestattet ist.

Von den Maschinen für Fabrikanten sei zunächst noch ein Waschwalzwerk der Harburger Eisen- und Bronzewerke erwähnt, das Figur 5 zeigt. Die Bauart ist im allgemeinen die gleiche der Maschine gemäß Figur 3, nur ist alles ganz erheblich kräftiger ausgebildet, beispielsweise haben die Walzen von 300 mm Durchmesser und 500 mm Länge äußerst starke Zapfen. Die Gestellböcke ruhen auf einer gemeinsamen Fundamentplatte, die Walzenlager werden mittels Starrfettschmierer geschmiert, die oben auf den Böcken leicht zugänglich angeordnet sind, die Lager der Vorgelegewelle sind mit Ringschmierung versehen. Die Schnecken der Walzenstellvorrichtung laufen in Oelbädern.



Figur 7.

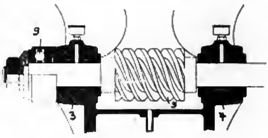
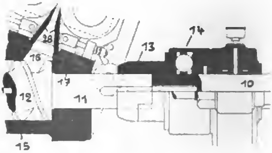


Fig. 8.

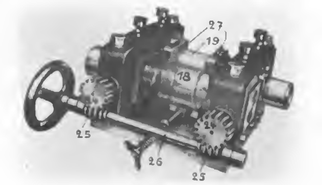


Figur 9.

Eine Waschmaschine gänzlich neuartiger Bauart befand sich auf dem Stande der Economic Rubber Machines Limited in London, sie ist aus Figur 6 ersichtlich. Während die sonst bekannten Waschmaschinen in der Regel zwei gegeneinander umlaufende Walzen besitzen, weist die neue Maschine nur einen einzigen kegelförmigen Drehkörper auf, der sich um eine vertikale Achse 1 innerhalb eines Gehäuses 2 dreht. Zwischen beiden Teilen ist nur ein geringer Zwischenraum vorhanden, durch den der unten in das Gehäuse eingeführte Kautschuk hindurchbefördert wird. Zu diesem Zweck ist seitlich am Gehäuse 2 ein kegelförmiges Rohr 3 angebracht, das oben offen ist, unten mit dem Innenraum des Gehäuses in Verbindung steht und eine Förderschnecke enthält, welche den Kautschuk von oben nach unten bewegt und in das Gehäuse hineinpreßt. Die Innenwand des Gehäuses und die Oberfläche des Drehkörpers sind mit einer großen Anzahl von Zacken, Zähnen oder Rippen besetzt, die zum Teil nach einer Mantellinie, zum Teil in Schraubenwindungen angeordnet sind. Die Maschine ähnelt somit den zur Gewinnung von Kautschuk aus Pflanzenteilen dienenden Kegelmühlen (vgl. Kunststoffe Nr. 24 vom 15. Dezember 1912 Seite 470 und 471). Der Kautschuk wird zwischen diesen Flächen durchgearbeitet und dabei nach oben gepreßt, während in entgegengesetzter Richtung ein Wasserstrom fließt, der aus Oeffnungen rings am oberen Rande des Gehäuses 2 austritt. Dieses Wasser schwemmt die bei der Bearbeitung des Kautschuks freigelegten Verunreinigungen aus der Maschine heraus, wogegen der gereinigte Kautschuk oben die Maschine verläßt. Hier sind indessen zwei Kreismesser angeordnet, von denen der Kautschuk in kleine Stücke zerschnitten wird, welche aus einer Oeffnung 4 am oberen Rande des Gehäuses herausfallen. Da dieser Kautschuk noch verhältnismäßig viel Wasser enthält, wird vorteilhaft mit der Maschine ein sogenannter Kompressor verbunden, der aus einem Gehäuse besteht, in dem eine Preßschnecke umläuft. Am oberen Ende dieses Gehäuses befindet sich eine Füllöffnung, die zur Oeffnung 4 des Gehäuses 2 paßt, während unten ein Mundstück angeordnet ist, aus dem der Kautschuk durch die Schnecke herausgepreßt wird. Er erhält dadurch die Form eines beliebig gestalteten Stranges. Während bei den ersten Ausführungsformen der Maschine der ganze Antrieb oberhalb des Gehäuses 2 vorgesehen war, was zu Störungen Anlaß gab, indem Kautschukteile zwischen die Zahnräder kamen, ruht bei der ausgestellten Maschine das Gehäuse 2 auf einem Fundamentkörper 5, innerhalb dessen alle Antriebsräder vorgesehen sind, so daß sich oberhalb des Gehäuses nur ein Lager für die Welle 1 befindet. Als Leistung der normalen Maschine, die eine quadratische Bodenfläche von etwas über 2 qm beansprucht, werden 2000 bis 4000 kg bei zehnstündiger Arbeitszeit angegeben, je nach der Qualität des Kautschuks. Hierzu sind 35 Pferdestärken erforderlich, das Gewicht der Maschine beträgt 1000 kg. Die von der Ausstellerin vorgelegten Waschproben machten äußerlich einen guten Eindruck. Einer Einladung der Firma zur Vorführung der Maschine folgend, begab ich mich in die Fabrik

in Whitechapel, da aber gerade kein Material vorhanden war, konnte ich die Maschine nicht arbeiten sehen.

Während Kalander, Klöppel-, Streichmaschinen und dergleichen ebenso wie 1911 fehlten, waren diesmal wenigstens drei Schlauchpressen vorhanden, sie befanden sich auf dem Stande der Firma James C. Kay & Co., Ltd. in Bury, Lancs. Von diesen Maschinen, die 76, 114 und 178 mm Bohrung besaßen, ist die größte in Figur 7 abgebildet. Alle Maschinen waren gleichartig, nur fehlte bei der kleinsten die selbsttätige Materialzuführungsvorrichtung. Die quer zur Pressenachse angeordnete Vorgelegewelle 1 ist in drei Lagern gelagert, von denen eins auf einem besonderen Bock 2 sitzt, während die beiden anderen Lager 3, 4 am Pressengestell sich befinden (vgl. die Querschnittsdarstellung der Figur 8). Zwischen diesen beiden Lagern läuft eine Schnecke 5, die in ein Schneckenrad 6 (Figur 7) eingreift und mit der Welle 1 aus einem Stück besteht. Das Maschinengestell ist rings um die Schnecke als eine Oelkammer ausgebildet. Der Antrieb der Schneckenwelle 1 erfolgt von einer lose auf der Welle sitzenden Riemenscheibe 7 unter Vermittlung einer Kupplung 8, den Achsialdruck der Schnecke nimmt ein außen liegendes und daher leicht zugängliches Kugellager 9 auf. Das Schneckenrad 6 ist auf einer durchbohrten Welle 10 befestigt (vgl. den teilweisen Längsschnitt gemäß Figur 9), die mit der Welle 11 der ebenfalls durchbohrten Preßschnecke 12 durch eine Kupplung 13 verbunden ist. Auch hier ist ein in einer Oelkammer befindliches Kugeldrucklager 14 vorgesehen. Der Pressenkörper 15, welcher in der üblichen Weise mit einem Heizmantel ausgerüstet ist, besitzt rings um die Einfüllöffnung 16 eine ebene Fläche, auf der die die Zuführungsvorrichtung tragende Platte 17 ruht. Sie ist am vorderen Ende mit zwei Schrauben befestigt, hinten dagegen drehbar am Pressenkörper gelagert, so daß die ganze Zuführungsvorrichtung umgeklappt werden kann, nachdem die erwähnten zwei Schrauben gelöst worden sind. Diese Vorrichtung, welche in Figur 10 besonders dargestellt worden ist, stimmt im wesentlichen mit einem Walzwerk mit zwei nebeneinanderliegenden Walzen 18, 19 überein. Die hintere, festliegende Walze 19 erhält



Figur 10.

ihren Antrieb durch ein Kegelrad 20, das in ein anderes 21 auf einer Welle 22 (Figur 7) eingreift. Diese Welle ist oberhalb des Pressenkörper gelagert und trägt am freien Ende ein Stirnrad 23, das mit einem Zahnrad auf der Welle 10 kämmt. Der Kegelradantrieb der Walze 19 gestattet das Umlegen der Zuführungsvorrichtung, ohne daß irgendwelche Antriebsteile entfernt werden müssen. Die vordere Walze 18 ist verschiebbar gelagert, ihre Stellung wird durch Stellschrauben, Schneckenräder 24 und Schnecken 25 auf einer Handradwelle 26 geregelt. Seitliche Führungen 27 und untere Abstreicher 28 (Figur 9) sichern die Zufuhr des Materials in die Einfüllöffnung 16, deren Abmessungen mit der Ganghöhe und dem Durchmesser der Preßschnecke 12 übereinstimmen.

Verfahren zur Herstellung von Zelluloid oder zelluloidartiger Massen.

Zusammengestellt von Dr. S. Halen.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H. in Sydowsaue bei Stettin Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. G. in Elberfeld	D. R.-Patent Nr. 239 701 (19. V. 10.). österr. Patent Nr. 57 421, franz. Patent Nr. 428 069, brit. Patent Nr. 8313/1911	Formylzellulosen, eventuell in ameisensaurer Lösung, werden in Milchsäure unter Erwärmen gelöst (die Ameisensäure abdestilliert) und die Lösung wird sodann zum Erstarren gebracht = plastische Massen.
Dr. Arthur Eichengrün in Berlin	D. R.-Patent Nr. 238 348 (26. I. 09.), österr. Patent Nr. 47 890	Geeignete Azetylzellulosen werden mit Gemischen solcher Flüssigkeiten, welche einzeln keine Lösungsmittel für die betreffenden Azetylzellulosen sind, in Gegenwart von Kampfer oder Kampferersatzmitteln behandelt bezw. letztere den Azetylzelluloselösungen zugesetzt und die so erhaltenen gelatinösen Massen werden gegebenenfalls nach vorheriger Weiterverarbeitung austrocknen gelassen = zelluloidartige Massen.
Henry Danzer in Paris	D. R.-Patent Nr. 240 046 (23. VI. 10.)	Die in bekannter Weise mit Salpeter-Schwefelsäure behandelten Zellulosebänder (Bildschichtträger für kinematographische Zwecke) werden nach dem Waschen und Trocknen mit einem Lösungsmittel für Nitrozellulose nachbehandelt. Die Bänder sind dann wasserfest, durchsichtig und widerstandsfähig.
Dr. Eduard van den Kerkhoff in Düsseldorf (Düsseldorfer Zelluloid-Fabrik G. m. b. H. in Lauk a. Rh.)	D. R.-Patent Nr. 240 951 (15. XII. 09.), franz. Patent Nr. 429 879, brit. Patent Nr. 15 945/11	Fette und Oele werden mit solchen organischen Verbindungen in der Wärme behandelt, die negative Substituenten enthalten, und dann mit Zelluloidmasse gemischt = guttaperchaähnliche Massen.
Dr. Ludwig Berend in Aachen	D. R.-Patent Nr. 242 467 (16. VII. 08.)	Nitro- oder Azetylzellulose wird mit Anhydroformaldehydverbindungen der harz-, öl- od. fettsauren primären Amine in Azeton gelöst, die Lösung wird mit Leim-, Kasein- oder Albuminlösung emulgiert und die Emulsion mit Formaldehyd behandelt = elastische Massen.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H. in Sydowsaue bei Stettin	D. R.-Patent Nr. 249 535 (2. XI. 10.)	Formylzellulose oder Zellulosephosphoformiat werden aus ihrer Lösung in Ameisensäure durch geeignete Fällmittel (Amylacetat usw.) als schleimige Masse ausgefällt, die nach genügender Absonderung von eingeschlossenem Lösungs- und Fällmittel mit Kampfer oder Kampferersatzmitteln vermischt und sodann in üblicher Weise auf zelluloidähnliche Massen weiter verarbeitet wird.
Celluloid Company in New-York	D. R.-Patent Nr. 251 372 (7. VI. 10.)	Nitrozellulose wird mit Benzylbenzoat bei Gegenwart von Lösungsmitteln wie Alkohol Holzgeist o. dgl. in üblicher Weise auf celluloidähnliche Massen weiter verarbeitet
Dr. Arthur Eichengrün in Berlin	D. R.-Patent Nr. 254 385 (26. I. 09.)	Azetylzellulose wird zweckmäßig in der Wärme mit Mischungen solcher Flüssigkeiten behandelt, die einzeln kein Lösungsmittel für azetonunlösliche Azetylzellulose besitzen, und zwar mit Mischungen aus Alkoholen und aus Kohlenwasserstoffen oder deren Derivaten = Lösungen azetonlöslicher Azetylzellulose.
Celluloid Company in New-York	D. R.-Patent Nr. 263 056 (4. V. 10.)	Azetylzellulosemischung wird event. ein Gemisch von Triphenylphosphat mit Harnstoff zugesetzt = celluloidähnliche Masse.
Carl Späth in Berlin-Steglitz	D. R.-Patent Nr. 267 992 (2. VII. 11.)	Zelluloid wird mit einer Mischung von Aethyl- oder Methylalkohol und Azeton behandelt und dadurch fähig, Lösungen oder Suspensionen insbesondere von Farbstoffen und Gerbmitteln aufzunehmen.
Viscose Development Company Ltd. in Pembroke	D. R.-Patent Nr. 270 314 (21. II. 11.)	Zelluloseacetatlösung wird über eine Form ausgebreitet, dann mit Wasser behandelt und der dadurch geformte Hohlkörper bei Verwendung als Ueberzug der Luft ausgesetzt = luftdichter, wasserfester Ueberzug.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld	Oesterr. Patent Nr. 46 991	Geformte Zelluloseverbindungen werden aus Zelluloseacetaten unter Verwendung von Pentachloräthen als Verflüssigungsmittel mit Zusatz von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln hergestellt.
Dr. Waldemar Merckens in Mülhausen i. E. und Helgasun H. Manissadjian in Basel	Oesterr. Patent Nr. 47 244. brit. Patent Nr. 8646 und 8647/1910	Gemischte Zelluloseester werden mit Phenol-, Kresol- oder Naphtholestern od. Thioestern oder deren Derivaten vereinigt = unentflammbare, plastische Massen.
Dr. Waldemar Merckens in Mülhausen i. E. und Helgasun B. Manissadjian in Basel	Oesterr. Patent Nr. 47 679	Acetylzellulosen werden mit Phenol-, Kresol- od. Naphtholestern oder Thioestern oder deren Derivaten in bekannter Weise vereinigt = unbrennbarer Zelluloidersatz, insbes. für Films, Präge- und Druckformen.
Felix Meyer in Aachen	Oesterr. Patent Nr. 51 094	Azetylzellulose wird mit Kampfer oder Kampferersatzmitteln gelöst und dann durch ein mit dem Lösemittel mischbares Fällmittel gefällt = teigartige formbare Masse.
Vereinigte Glanzstoffabriken A. G. in Elberfeld	Oesterr. Patent Nr. 54 512. brit. Patent Nr. 29 246/1910	Zelluloseformiate bezw. Phosphoformiate werden aus ihrer ameisensauren Lösung durch aliphatische Alkohole oder deren Ester oder Gemische solcher mit Kohlenwasserstoffen gefällt und die Niederschläge werden nach eventuell gänzlicher Entfernung der eingeschlossenen Säure mit Kampfer oder dergl. zu festen elastischen Körpern verarbeitet = celluloidähnliche Massen.
Dr. Arthur Eichengrün in Berlin	Oesterr. Patent Nr. 55 514	Azetylzellulose wird mit dieselbe lösenden, in zur Lösung unzureichenden, in der Masse verbleibenden, nicht verdunstenden Kampferersatzmitteln eventuell unter Druck und Erwärmung bei Gegenwart von und für die Durchfeuchtung der Azetylzellulose genügenden Menge Flüssigkeiten behandelt, welche die Zellulose lösen, die Acetate aber ungelöst lassen, gegebenenfalls unter Zusatz von die Azetylcellulose lösenden Flüssigkeiten = zelluloidartige Massen.
Georg Meyer in Schöneberg-Berlin	Oesterr. Patent Nr. 55 654	Essigäther oder acetonlösliche Azetylzellulose wird unter Zusatz von nichtlösenden Flüssigkeiten mit an sich zur Lösung der Azetylzellulose nicht hinreichenden Mengen von die Azetylzellulose im Ueberschuß lösenden organischen Kampferersatzmitteln event. unter Erwärmen verknetet = hartes Material.
Dr. Gustav Koller in Forest Gate (England)	Oesterr. Patent Nr. 59580, franz. Patent Nr. 440133	Acetylzellulosen oder Gemische dieser mit anderen Zelluloseestern werden in Gegenwart ein- oder mehrwertiger Phenole mit Trichloräthylen und bezw. oder Perchloräthylen behandelt = formbare Massen.
Sigismond de Medveczky in Ofenpest	Schweiz. Patent Nr. 58686, franz. Patent Nr. 436245, brit. Patent Nr. 27283/1911	In einer konzentrierten wässrigen Lösung eines in Wasser lösbaren Silikates wird solange frisches Zelloidin gekocht, bis sich die Lösung mit den lösbaren Teilen des Zelloidins möglichst gesättigt hat, worauf die mechanisch weiter verarbeitete Masse mit einer alkoholischen Kampferlösung behandelt wird = Zelluloidglasmasse.
Joseph Richter in Genf	Schweiz. Patent Nr. 59431	Zelluloidartige Platten aus Zelluloseestern mit Erweichungspunkt über 60° C. und unterhalb 100° C. werden über den Erweichungspunkt hinaus erhitzt und dann gegen den abzuformenden Gegenstand gepresst = Klischées.
E. J. Du Pont de Nemours Powder Company in Wilmington (Delaware)	Schweiz. Patent Nr. 63136, franz. Patent Nr. 449606, brit. Patent Nr. 22623/1912	Kohlehydratester (Pyroxylin) wird mittelst eines Aldehydalkohols aufgelöst oder gelatiniert = plastische Masse.
E. J. Du Pont de Nemours Powder Company in Wilmington (Delaware)	Schweiz. Patent Nr. 63137, brit. Patent Nr. 22622/1912	Kohlehydratester werden mit einem Aldol und eventuell Kampfer gemischt = plastische Massen.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
Pierre Auguste Denis Prost und Société Les Fils Pinay	Franz. Patent Nr. 421854	Papier (Zellulose) wird zu Spiralen gerollt und nitriert, sowie mit unentzündbarmachenden Chemikalien behandelt, dann gemahlen und mit einem Lösungsmittel, Zinnsalz, Kampfer, Rizinusöl, Ammonsalz, Kochsalz, Tetrachlorkohlenstoff und Milchsäure auf eine plastische Masse verarbeitet.
Vereinigte Glanzstoffabriken Aktien-Gesellschaft	Franz. Patent Nr. 423774	Formylzellulose oder Zellulosephosphoformiat werden aus ihren ameisensauren Lösungen durch Fallmittel ausgefällt und in üblicher Weise mit Kampfer auf eine zelluloidartige Masse verarbeitet.
Société Anonyme Petitcollin	Franz. Patent Nr. 424677	In den Matrizen der Formen werden verschiedene Dekorationsstoffe untergebracht und darauf in üblicher Weise das Zelluloid geformt = verzierte (inkrustierte) Zelluloidartikel.
Compagnie Française du Celluloid	Französ. Patent Nr 427804	Man mischt Azetylzellulose, Monoazetyläthylanilin in Gegenwart von Azeton = plastische Masse.
Jakob Kaufmann	Franz. Patent Nr. 428886	Der zu inkrustierende Körper aus Zelluloid wird mit einer vollen Metallfolie, auf der die Dekoration in säurebeständigen Farben aufgemalt oder -gedruckt ist, auf der Unterseite beklebt, dann in e n das Metall lösendes Bad eingebracht und dann wird in die weiche Masse die restierende Dekoration eingepreßt.
Henry Dreifus	Franz. Patent Nr. 432047 und Zusatzpatent Nr. 15719	Man wendet als Kampferersatzmittel bei der Zelluloidfabrikation Chlorazetylenderivate eventuell in Verbindung mit Azetatzellulose oder andere in Chloroform lösliche Zelluloseester an = nichtbrennbares Zelluloid.
Piere Fortuné Pommier	Franz Patent Nr. 435417	Man taucht Zelluloid in Eisessig oder Azeton, dem ein Terpenprodukt (Terpentinöl) zugesetzt ist = glasiertes Zelluloid.
Snowden & Co. Limited	Franz. Patent Nr. 437 473	Azetatzellulose event. im Gemisch mit anderen Zellulosederivaten wäscht man mit Wasser, Borsäure- oder Boratlösung gemischt mit Azetylzelluloselösung = unentzündbare Zellulosamasse.
Jean Victor Clarac	Franz. Patent Nr. 439 648	Metallresinolate werden den gewöhnlichen Kollodiumlösungen zugesetzt = unentzündbare Massen.
Compagnie Française du Celluloid	Franz. Patent Nr. 440 955	Man mischt Azetylzellulose und azetyliertes Glyzerin mit Chlormagnesium, Triphenyl- oder Trikresylphosphat und Azeton, Alkohol und Tetrachloräthan = unentzündbarer Zelluloidersatz.
Henry Danzer	Franz. Patent Nr. 443031	Aetheroxyde des Glyzerins werden den Zelluloseestern (Azetylzellulose) einverleibt = Masse für Kinematographenfilms.
Edmond Carrez	Franz. Patent Nr. 444992	Die Oberfläche von Zelluloidgegenständen wird durch ein Lösungsmittel erweicht und dann Schildpatt eingedrückt.
Düsseldorfer Zelluloid-Fabrik	Franz. Patent Nr. 446 270, brit. Patent Nr. 17 069/1912	Einer Zelluloidmasse mit normalem Kampfergehalt wird Nitrozellulose in durch Alkohol fein verteiltem Zustande einverleibt = hartes Zelluloid.
Wallace Appleton Beatty	Franz. Patent Nr. 447 645, brit. Patent Nr. 18 822/1912	Zelluloseester (Azetatzellulose, Nitrozellulose) werden mit einem Kondensationsprodukt eines Ketons und eines Phenols oder ihrer Homologen oder eines hydroxylierten aromatischen Kohlenwasserstoffes, z. B. Dioxydiphenyldimethylmethan mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels gemischt = plastische Massen.
Léon Deavaux	Franz. Patent Nr. 450 746	Man mischt Gelatine mit einem fetten Zelluloseester = unentzündbare, plastische Masse.
Joseph Célestin Martin	Französ. Pat. Nr. 452 342	Zelluloidgegenstände werden mit Essigsäure lackiert, indem man sie in einem geschlossenen Gefäß Essigsäuredämpfen aussetzt.
Société Anonyme Le Camphre	Franz. Patent Nr. 452 432	Halogenkampferderivate werden mit Zelluloseestern gemischt = plastische, unentzündbare Masse.
Yves Charnel	Franz. Patent Nr. 463 156	Zellulosebrei wird zu einem Zelluloseester in einem neutralen Lösungsmittel gelöst (Azetatzellulose in Azeton gelöst) zugesetzt = plastische Masse.
Emanuel Francois Clement	Brit. Patent Nr. 10 320/1910	Der Nitrozelluloselösung wird Kieselsäure in kolloidaler Form zugesetzt = unentzündbares Zelluloid.
Dr. Arthur Eichengrün in Berlin	Brit. Patent Nr 18 189/1910	Man verarbeitet in Gegenwart eines Lösungsmittels Azetylzellulose, Kampfer oder Kampferersatzmittel und fein pulverisierte Stoffe (Glimmer, Asbest, Graphit) und anorganische Farbstoffe zu einer harten zelluloidähnlichen Masse.
Benno Borzykowski in Charlottenburg	Brit. Patent Nr. 21 719/1910	Reine oder Mischazetylzellulose wird über eine Fläche gegossen = Glasplattenersatz.
Dr. Arthur Eichengrün in Berlin	Brit. Patent Nr. 27 258/1910	Azetylzellulose wird mit einer geringen Menge von Kampferersatzmitteln und einer geringen Menge einer dieses Gemisch lösenden Flüssigkeit, die aber Azetylzellulose fällt, verknetet, bis eine gelatinöse Masse entsteht = hartes zelluloidähnliches Material.
Henry Dreyfus in Basel	Brit. Patent Nr. 20 975/1911	Nitrozellulose oder ihr Gemisch mit Azetylzellulose oder Azetylzellulose allein werden event. in Gegenwart von Aethylalkohol mit Kampferersatzmitteln oder Lösungsmitteln, wie veresterte Derivate von Mono- oder Polyphenolen und deren Homologen, Benzylalkohol usw. behandelt = nichtentzündbares Zelluloid.
Henry Dreyfus in Basel	Brit. Patent Nr. 20 976/1911	Chlorderivate des Aethylens oder Aethans werden event. im Gemisch mit Aethyl- oder Methylalkohol, Azeton oder dgl. und event. in Gegenwart von anderen Kampferersatzmitteln wie Manol mit solchen Zelluloseestern gemischt, die

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
		mit Mischungen von Alkohol und den genannten Chlorderivaten konzentrierte Lösungen geben = nichtentzündbares Zelluloid.
Hans Wartheim in Wien	Brit. Patent Nr. 6268/1912	Nitrozellulose od. Zelluloidlösungen werden zwecks Erzielung von Pulvern in der Weise gefällt, daß man das Fällmittel in allmählich steigenden Mengen zusetzt.
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin	Brit. Patent Nr. 27 237/1912	Azetylzellulose wird mit einem aromatischen Amin event. in Gegenwart einer Säure oder eines Salzes der Base behandelt = lösliche Produkte, geeignet für die Filmherstellung.
Xavier Eschaller in Villeurbanne (Frankreich)	Amerik. Patent Nr. 995 952	Feste Zellulosekörper werden mit einem Aldehyd, einer Lakmus rötenden (Säure) und einer entwässernden Substanz behandelt = Verfestigung der Zellulosekörper.
Lorenz Ach in Mannheim (C. F. Boehringer & Soehne in Mannheim-Waldorf)	Amerik. Patent Nr. 996 191	Man mischt Pyroxylin mit einer organischen Verbindung, die Sauerstoff in einer geschlossenen Kette zwischen Kohlenstoffatomen enthält (z. B. Kondensationsprodukte eines Aldehyds oder Ketons mit einem polyhydrischen Alkohol, Glyzerinester) = plastische Masse.
Carleton Ellis in Larchmont (V. St. A.)	Amerik. Patent Nr. 999 490	Gemisch eines Zelluloseesters (Nitrozellulose) mit einem Chloralderivat eines Oeles (Rizinusölchloral) = zelluloidähnliche Masse.
William F. Doerfflinger in Brooklyn (New-York)	Amerik. Patent Nr. 1 003 438	Gemisch von Azetylzellulose, Diazetonalkohol und Azeton = plastische Masse.
Dr. Arthur Eichengrün in Berlin	Amerik. Patent Nr. 1 015 156	Man läßt ein erhitztes Gemisch eines Alkohols und eines aromatischen Kohlenwasserstoffs auf Zelluloseazetat in Gegenwart von Kampfer oder Kampferersatzmitteln einwirken = harte zelluloidähnliche Masse.
William G. Lindsay in New-York	Amerik. Patent Nr. 1 027 614	Lösung von Azetylzellulose in Aethylenchlorhydrin = Masse für Films usw.
William G. Lindsay in New-York	Amerik. Patent Nr. 1 027 615	Lösung von Azetylzellulose in Aethylenazetochlorhydrin = Masse für Films usw.
William G. Lindsay in New-York	Amerik. Patent Nr. 1 027 616	Lösung von Azetylzellulose in einem Gemisch von Aethylenchlorid und Alkohol = Masse für Films usw.
William G. Lindsay in New-York	Amerik. Patent Nr. 1 027 617	Lösung von Nitrozellulose in Aethylenchlorhydrin = Masse für Films usw.
William G. Lindsay in New-York	Amerik. Patent Nr. 1 027 618	Lösung von Nitrozellulose in Aethylenazetochlorhydrin = Masse für Films usw.
William G. Lindsay in New-York	Amerik. Patent Nr. 1 027 619	Lösung von Azetylzellulose in einem hochflüchtigen Lösemittel (Azeton) dem Benzylbenzoat zugesetzt ist = Masse für Films usw.
William G. Lindsay in New-York	Amerik. Patent Nr. 1 050 065	Gemisch von Azetylzellulose und Triphenylphosphat mit einem Lösungsmittel für beide = nichtentzündbares, zelluloidähnliches Produkt.
William G. Lindsay in New-York	Amerik. Patent Nr. 1 067 785	Gemisch von in Azeton löslicher Azetylzellulose mit einer nicht flüchtigen Substanz (Triphenylphosphat) = nichtentzündbares Zelluloseprodukt.
William G. Lindsay in Caldwell (New-Jersey)	Amerik. Patent Nr. 1 076 215	Man verleibt einer azetonlöslichen Azetylzellulose Kampfer in Gegenwart von geringen Mengen Methylalkohol ein = plastische Azetylzellulosemassen.
William G. Lindsay in Caldwell (New-Jersey)	Amerik. Patent Nr. 1 076 216	Einer azetonlöslichen Azetylzellulose wird Kampfer in Gegenwart einer geringen Menge Aethylalkohol unter Erhitzen einverleibt = plastische Azetylzellulosemassen.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

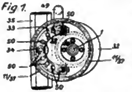
D. R.-Patent Nr. 277 111 vom 28. XI. 1912. Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. in Nürnberg. Verfahren zur Darstellung von Essigsäureäthylester aus Azetaldehyd. Man weiß, daß aliphatische Aldehyde durch Aluminiumalkoholat in Fettsäureester übergeführt werden. Das bekannte Verfahren erfordert aber große Alkoholatmengen und lange Arbeitsdauer und gibt nur unvollkommene Esterbildung neben viel Nebenprodukten. Man kann diese Nachteile vermeiden und in kurzer Zeit mit geringen Alkoholatmengen fast quantitative Ausbeuten erzielen, wenn man das Aluminiumalkoholat mit gewissen Zusätzen versetzt, die an sich die Essigätherbildung nicht zu bewirken imstande sind, z. B. Halogeniden und halogenhaltige Verbindungen von Quecksilber, Kupfer, Zinn, Aluminium und Silizium. S.

Ver. St. Amer. Patent Nr. 1 090 074. Emil Knövenagel in Heidelberg. Verbindungen oder Derivate von Zellulose und Verfahren zu ihrer Herstellung. Derivate von Zellulose mit Sulfinsäuren und organischen Säuren werden gebildet, wenn man Zellulose, zellulosehaltige Stoffe, Hydrozellulose, Oxyzellulose oder analoge Verbindungen mit Sulfinsäure in Gegenwart des Anhydrids einer organischen Säure mit oder ohne geeignetes Lösungsmittel wie Eisessig behandelt. Ist genügend Lösungsmittel vorhanden, so löst sich die Zellulose unter Bildung von Säurederivaten, die Schwefel enthalten oder schwefelfrei sind. Ohne Sulfinsäure findet die Umwandlung der Zellulose nicht statt. Vor der Verwendung von Schwefelsäure oder aromatischen Sulfosäuren hat die von Sulfinsäuren den Vorteil, daß die mit ihnen hergestellten Lösungen monatelang ohne Herabsetzung ihrer Viskosität aufbewahrt werden können. Ist verhältnismäßig viel Sulfinsäure verwendet worden, so kann die Lösung bei Temperaturen bis 80° C. im Vakuum zur Trockne verdampft werden, ohne daß Zersetzung eintritt. Die Azetylzellulose ist wahrscheinlich eine Mischung von Di- bis Tetraazetylderivaten schwach hydratisierter Zellulose. Die mit Sulfinsäuren hergestellten Lösungen lassen sich auf künstliche Seide dadurch verarbeiten, daß man sie direkt in Luft oder ein geeignetes Fällungsmittel spinnt, während die nach den älteren Verfahren hergestellten Azetate zunächst gefällt und von der anhängenden Säure befreit werden müssen, ehe sie spinnbare Lösungen liefern. Dieses Verhalten der Azetylzelluloselösungen beruht wahrscheinlich auf der bekannten Eigenschaft dieser Körper, sich mit Aldehyden und Ketonen zu verbinden, wobei die stark saure und zersetzende Wirkung der Sulfinsäuren aufgehoben wird. Auch für die Herstellung zelluloidartiger Massen, von Films und ähnlichen Produkten sind die neuen Derivate geeignet. Es wird z. B. 1 Teil Baumwolle in ein Gemisch aus 5 Teilen Essigsäureanhydrid, 4 Teilen Eisessig und 0,1 – 0,2 Teilen Benzolsulfinsäure eingebracht und das Gemisch wird etwa 10—24 Stunden auf etwa 50° C. erhitzt. Nach dieser Zeit ist eine klare viskose Lösung entstanden, die auch nach längerem Stehen ihre Viskosität nicht verliert und die nach dem Verdampfen Films oder Fäden von großer Festigkeit hinterläßt. Durch Wasser oder Alkohol wird die Azetylzellulose aus ihren Lösungen gefällt. Bei gewöhnlicher Temperatur braucht die Zellulose mit den oben angegebenen Mitteln 12 Tage zur Lösung. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29 a und b).

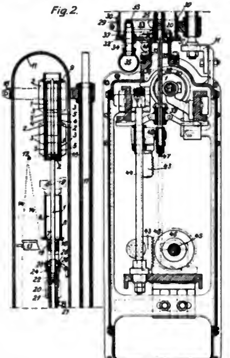
D. R. - Patent. 277 154 vom 28. 5. 1913. Maurice Denis in Mons, Belgien. Maschine zum Spinnen künstlicher Seide im luftleeren bezw. luftverdünnten Raum. Die Erfindung besteht im wesentlichen darin, daß die Spinndüsen, Fadenführungen und Aufspulvorrichtungen bei senkrechter Anordnung in abnehmbaren Glocken oder Rezipienten untergebracht sind und der Spulenwechsel sowie die Ueberführung des Fadens von einer vollbewickelten Spule auf eine leere Spule durch eine Verschiebung der zur Aufnahme der Spulen dienenden Spindeln selbst bewirkt wird, ohne den Spinnvorgang zu unterbrechen. Hierbei sollen die Spulen von Hülsen gebildet werden, die mit einem Längsschlitz versehen sind, dessen Breite dem Durchmesser der vorerwähnten, in senkrechter Richtung verschiebbaren Spindel entspricht, so daß die Spulen seitlich über die senkrechte Spindel aufgeschoben werden können, welche mit einem Spulenträger versehen ist, der die Hülse durch Federn oder ähnliche Mittel trägt, wobei das Auswechseln der vollbewickelten gegen eine leere Spule dadurch erfolgt, daß die Spindel eine Verschiebung nach unten erfährt, bei der der Spindelschaft die zuvor von Hand seitlich über die Spindel geschobene und auf eine lose gehaltene Platte aufgesteckte leere Spule ergreift, um diese beim Wiederemporheben der Spindel zusammen mit der vollen Spule anzuheben und dadurch mit in den Bereich des Fadenführers zu bringen. Die vollbewickelte Spule verbleibt also, nachdem der Faden auf die in vorstehend dargelegter Weise angehobene leere Spindel übergeleitet ist, noch weiter auf der Spindel und nimmt auch noch weiterhin an der Drehung dieser Spindel in der Luftleere und bei geeigneter Temperatur teil, wodurch die Verdampfung des Trägers oder Lösungsmittels vervollständigt wird. Man kann so den Träger oder das Lösungsmittel ohne Verlust wiedergewinnen. Die senkreckte Anordnung der verschiedenen Vorrichtungen wie Spinndüsen, Fadenführungen und Aufspulvorrichtungen ermöglicht die Anwendung abnehmbarer Glokken oder Rezipienten, da infolge der senkrechten Anordnung der betreffenden Vorrichtungen der Rezipient vollständig frei von den Antriebsmitteln und dgl. bleibt, also keinerlei Lagerungen aufzubringen hat. Der Antrieb der bewegten Teile beeinflußt also den luftdichten Abschluß des Rezipienten in keiner Weise.

Fig. 1.



In Figur 1 der Zeichnung ist eine Ansicht auf die zur Aufnahme des Rezipienten oder der Glocke dienende Plattform dargestellt, Fig. 2, 4 und 4a sind senkrechte, rechtwinkelig zueinander genommene Schnitte durch die nach der Erfindung eingerichtete Maschine, Figur 3 endlich stellt eine Einzelheit in Ansicht und Grundriß dar. 1 ist eine senkrecht angeordnete, sowohl drehbare, als in senkrechter Richtung verschiebbare Spindel, die eine Spindelhülse 2 trägt, die ihrerseits mit einem Längsschlitz 10 (Figur 3) versehen sind, dessen Weite mindestens dem Durchmesser der Spindel 1 entspricht, so daß die Spulen seitlich über die Spindel geschoben und auf eine lose Halteplatte 18 aufgestellt werden können. Die Platte 18 ist auf ein Gestell 19 gestützt, das Zweckmäßig an der Buchse 20 vorgesehen sein kann, durch welch letztere die Spindel 1 unter Benutzung einer geeigneten Abdichtung hindurchgeführt ist. Diese Buchse 20 ist mit ihrem unteren Teil unter vollständiger Abdichtung auf einer abgedrehten und vollständig abgerichteten metallischen Plattform 32 (Figur 1, 2 und 4) befestigt, die außer von der Spindel 1 auch noch von einem Stutzen 34 durchdrungen wird. Der ebenfalls vollständig gegen die Plattform 32 abgedichtete, unterhalb der letzteren mit dem Zuführungsrohr 35 für die Zellulose oder Nitrozellulose in Verbindung stehende Stutzen 34 trägt oberhalb der Plattform ein gekrümmtes Rohr 33 (Fig. 1 u. 2), auf dem bei 50 die einfachen oder doppelten Spinndüsen

Fig. 2.



in senkrechter Anordnung vorgesehen sind. Oberhalb der Spinndüsen, die in beliebiger Anzahl vorgesehen sein können, befindet sich die Fadenführung 13, die behufs Umlauf warmen Wassers oder warmer Luft oder einer sonstigen Wärmequelle hohl ausgeführt sein kann, und fernerhin die feste Führung 12, wobei alle diese Teile in abnehmbaren Glocken oder Rezipienten 11 untergebracht sind. Die Glocken oder Rezipienten 11 können entweder gläserne Fenster aufweisen und alsdann aus Metall bestehen, oder auch vollständig aus Glas bestehen, wobei die Aufsatzfläche 37 der Glocken oder Rezipienten abgeschliffen ist, damit die Luftverdünnung unter den Glocken sicher erreicht werden kann. Der Anschluß der Luftpumpe oder dergl. behufs Erzeugung und Aufrechthaltung der Luftleere innerhalb der Rezipienten oder Glocken erfolgt bei 49 (Fig. 1 u. 2). Jede der Glocken 11 ist von Schellen 15 und 29 umgeben, die ihrerseits durch Rohre 16 miteinander verbunden sind, wobei die Rohre 16 zur Führung der Glocke 11 an senkrechten Stangen 17 dienen. Damit die Spindel 1 mit ihrem Spindelschaft 2 sowohl eine drehende Bewegung als auch eine Verschiebung in senkrechter Richtung erfahren, ist der unterhalb der Abdichtung 22, 25 befindliche Teil der Spindel 1 mit einer langen Keilnut 38 versehen, in die die Feder oder der Keil eines Kegelrades 39 eingreift, das mit einem auf der Welle 41 aufgekeilten Kegelrade 40 in Eingriff steht. Ein Führungsstück 42, das auf den Führungsstangen 44 zu gleiten vermag, ist mit Zahnstangen 43 verbunden, in welche ein auf der Welle 45 aufgekeiltes Zahnrad 46 eingreift. Durch geeignete Umkehrungsmittel besorgt nun die vorstehend beschriebene Vorrichtung die zur Bildung der Spule 9 erforderliche Auf- und Abbewegung der Spindel 1 und des Spindelschaftes 2, wobei diese Spindel 1 mit dem Spindelschaft 2 aber über die Kegelräder 40 und 39 in ständiger Umdrehung gehalten wird. Ueberdies kann die Spindel 1 mit ihrem Spindelschaft 2 aber noch periodisch, und zwar von Hand oder aber durch eine mechanische Vorrichtung eine über das Maß des üblichen, zum Bewickeln der Spule dienenden senkrechten Hin- und Herganges hinausgehende Verschiebung erfahren, wobei diese weitergehende Verschiebung den Zweck hat, in der im folgenden zu beschreibenden Weise jeweils eine leere Spule an Stelle einer vollbewickelten zu setzen. Beim Beginn der Arbeit der Maschine befindet sich auf dem unteren Teil des Spindelschaftes 2 die durch die Federn 3 gehaltene, mit dem Schlitz 10 versehene Hülse 5 in der aus Figur 2 ersichtlichen Arbeitsstellung, wobei also das untere Ende dieser Hülse gegenüber der festen Führung 12 zu liegen kommt, während auf die lose gehaltene Platte 18 eine zweite Hülse 8 aufgebracht ist, die sich somit in Bereitschaftsstellung befindet. In weiter oben beschriebener Weise wird nun die Spindel 1 mit dem Spindelschaft 2 behufs Bildung der Spule 9 ständig in Drehung versetzt und überdies ständig auf- und abbewegt, und zwar um die Entfernung, die zwischen der in Figur 2 in vollen Linien ausgezogenen und der bei 6 punktiert veranschaulichten Stellung liegt. Die in der Arbeitsstellung befindliche Spule 9 wird also bewickelt, wozu eine gewisse Zeit, beispielsweise eine Stunde, erforderlich ist. Um nun an Stelle einer vollbewickelten eine leere Spule zu bringen,

Fig. 3.



Fig. 4.

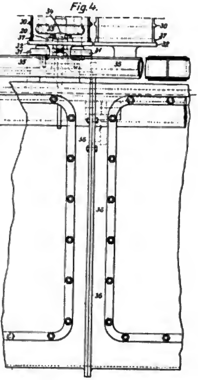
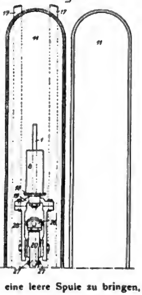


Fig. 4a.



wird nunmehr die Spindel 1 mit ihrem Spindelschaft entweder von Hand oder aber auf mechanischem Wege über das Maß des zum Bewickeln erforderlichen Hin- und Herganges hinaus nach unten verschoben, wobei sich zunächst die vollbewickelte Hülse auf den oberen Rand der auf der Platte 18 befindlichen, noch leeren Hülse aufsetzt, um bei weiterem Niedergehen der Spindel 1 auf den oberen Teil des Spindelschaftes verschoben zu werden, während der untere Teil des Spindelschaftes 2 nunmehr die leere, auf der Platte 18 stehende Hülse 8 erfaßt. Bei dem Wiederemporgehen der Spindel 1 wird dann die leere Hülse 8 mit der vollen Spule 9 angehoben derart, daß sich nunmehr die leere Hülse 8 in Arbeitsstellung, d. h. gegenüber der festen Führung 12 befindet, während die volle Spule 9 den oberen Teil des Spindelschaftes 2 einnimmt und noch weiterhin in der Luftleere in Umdrehung versetzt wird, bis auch die soeben mitgenommene leere Hülse 8 voll bewickelt ist. Der Faden ist hierbei ohne weitere Mittel von der vollbewickelten Spule auf die noch leere geschlitzte Hülse übergeführt worden, so daß also die vollbewickelte Spule mit der zu bewickelnden Hülse 8 noch mit einem Teile des Fadens in Verbindung steht. Nachdem auch die zweite Hülse 8 voll bewickelt ist, wird Luft in den Rezipienten 11 gelassen und dieser schnell emporgehoben, worauf dann die oberste Spule, die sich unter Annahme der vorerwähnten Arbeitszeit zwei Stunden in der Luftleere befunden hat, unter Durchreißen des Verbindungsfadens zu der zuletzt bewickelten Spule von dem Spindelschaft abgenommen wird. Gleichzeitig hiermit wird eine neue leere Hülse 8 seitlich über die Spindel 1 herübergeschoben und auf die Platte 18 aufgestellt, worauf der Rezipient 11 wieder niedergelassen und die Luftleere unter ihm wiederhergestellt wird, was bei Verwendung einer genügend großen Luftpumpe in einem einzigen Augenblick stattfinden kann. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 276678 vom 6. VIII. 13. Arthur Heinemann in London. Verfahren zur Trennung des vollwertigen Kautschuks von kautschukartigen Nebenprodukten mit niedrigerem Molekulargewicht bei der Synthese des Kautschuks. Bei der Polymerisation von Isopren, insbesondere von unreinem Isopren, bilden sich Produkte, welche, obwohl dem Kautschuk analog, nicht wirklicher Kautschuk sind. Die Anwesenheit dieser kautschukähnlichen Produkte bildet die Ursache, daß der Kautschuk stets klebrig bleibt. Unter der Bezeichnung wirklicher Kautschuk soll eine Substanz verstanden werden, welche physikalisch und chemisch dieselben Eigenschaften hat wie natürlicher gereinigter Kautschuk, d. h. Kautschuk, welcher von Harz, Eiweiß und anderen Verunreinigungen durch wiederholtes Fällen aus einer Chloroform- oder Benzollösung befreit ist. Die bei der Polymerisation von Isopren neben vollwertigem Kautschuk gewonnenen, kautschukähnlichen Produkte haben zwar dieselbe chemische Zusammensetzung wie wirklicher Kautschuk, sie sind aber von geringerer Molekulargröße und infolgedessen verschieden von wirklichem Kautschuk in Bezug auf Löslichkeit und sonstige Eigenschaften. Diese kautschukähnlichen Substanzen sind meistens sehr weich und klebrig und übertragen diese unangenehmen Eigenschaften auch auf den wirklichen Kautschuk. Sie gehen beim Destillieren mit Dampf nicht mit über, sind löslich in Benzol und unlöslich in Alkohol oder Azeton. Infolgedessen kann die Trennung dieser unerwünschten Produkte von dem wirklichen Kautschuk weder durch Destillation mit Dampf noch durch Anwendung der genannten Reagentien erfolgen. Es wurde gefunden, daß diese kautschukähnlichen Substanzen mit Leichtigkeit in Aethylazetat löslich sind, während der wirkliche Kautschuk in einem Ueberschuß von Aethylazetat nicht in Lösung geht. Die Erfindung besteht demnach in der Nutzanwendung des Aethylazetats in Bezug auf seine lösenden Eigenschaften zu den kautschukähnlichen Substanzen bei der Herstellung von Kautschuk aus Isopren. K.

D. R.-Patent Nr. 276960 vom 16. IV. 13. Badische Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von dem vulkanisierten Kautschuk ähnlichen Produkten. Wie an anderer Stelle gezeigt ist (vergl. auch französisches Patent 463437) lassen sich solche synthetische kautschukartige Substanzen, welche in Benzol ganz oder zum Teil unlöslich oder schwer löslich sind, durch Behandlung mit organischen Säuren oder sauren Derivaten derselben mit Ausnahme der Kernkarbonsäuren oder deren Derivaten in leichter lösliche bezw. quellbare und leichter zu verarbeitende Produkte überführen. Es hat sich nun weiter gezeigt, daß diese Substanzen gut vulkanisierbar sind, wenn man sie den zur Vulkanisierung von natürlichem Kautschuk verwendbaren Verfahren unterwirft. Beispiel: 100 Teile eines nach Beispiel 2 der Patentschrift 271849 erhaltenen und durch Behandeln mit 40 Teilen saurem, weinsaurem Kalium auf der heißen Walze veränderten Polymerisationsproduktes von Isopren werden mit 10 Teilen Schwefel und 10 Teilen Magnesiumoxyd unter Zusatz von 1,5 Teilen Piperidin auf der Walze gemischt; das geformte Gut wird in der Presse 1 Stunde bei $2^1/_2$ Atmosphären vulkanisiert. Es entsteht ein dunkelgraues, gut durchvulkanisiertes Produkt von bedeutender Festigkeit. K.

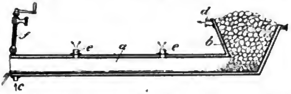
D. R.-Patent Nr. 276775 vom 16. IV. 13. Badische Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von dem vulkanisierten Kautschuk ähnlichen Produkten. Wie die Erfinderin an anderer Stelle gezeigt hat (vergl. franz. Patentschrift 463437), lassen sich die synthetisch erhaltenen kautschukähnlichen Produkte oder ihre durch Weiterbehandlung, z. B. gemäß den Patenten 271849 und 272399, oder durch Behandeln mit organischen Säuren oder sauren Derivaten derselben mit Ausnahme der Kernkarbonsäuren oder deren Derivaten erhältlichen Umwandlungsprodukte durch Behandlung mit Aetzalkalien, Alkalialkoholaten und dergl. in der Wärme in neue, lagerbeständige, trockne und gut walzbare Produkte überführen. Es hat sich nun gezeigt, daß diese neuen Substanzen gut vulkanisierbar sind und wertvolle Vulkanisate liefern. Beispiel: 100 Teile der aus Isopren durch Polymerisation unter Zusatz von Karvenozonid erhaltenen und durch Behandlung mit 3 Teilen Aetznatron auf der heißen Walze in ein in Benzol fast nur quellbares Produkt umgewandelten kautschukähnlichen Substanz werden mit 10 Teilen Schwefel innig gemischt und 2 Stunden bei $2^1/_2$ Atmosphären in der Presse vulkanisiert. Es entsteht ein fast schwarzes, elastisches, weichgummiartiges Vulkanisat von beträchtlicher Widerstandsfähigkeit. Das nicht mit Aetznatron behandelte Ausgangsmaterial liefert unter den gleichen Bedingungen eine unvollkommen vulkanisierte, gelblichweiße Masse. Wird kürzer erhitzt, z. B. 1 Stunde, so erhält man ein graues Vulkanisat. K.

D. R.-Patent Nr. 277505 vom 27. VII. 1913. Jules Frydmene in Paris. Verfahren zur Trennung des vulkanisierten Kautschuks von Gewebe- und Metalleinlagen. Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Trennen von vulkanisiertem Kautschuk von Leinwand, Metallteilen und dergl., an denen er anhaftet oder mit denen er vermischt ist, wie dies z. B. bei Mänteln für Pneumatiks, Schläuchen, Gummischuhen, Kabeln usw. der Fall ist. Das Verfahren besteht darin, daß man den Kautschuk mit Kohlenwasserstoffen behandelt und zwar mit einer Fraktion, die zwischen 140 und 170° übergeht. Diese Kohlenwasserstoffe werden aus Petroleumarten aus Niederländisch-Indien, dem sogenannten „White spirit", gewonnen, der im besonderen reich an gesättigten Kohlenwasserstoffen der zyklischen und azyklischen Reihe ist. Die genannte Fraktion, die man bei der Destillation des White spirit erhält, soll im folgenden der Kürze halber „Fraktion F" genannt werden; sie besteht aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen, im besonderen den folgenden: Hexahydromethylen, Hexahydroxylol, Hexahydrocumol, Nonan, Dekanaphthen, Diäthylzyklohexane, Diäthylhexamethylen, Dekan. Wenn man die Fraktion F in der Kälte mit vulkanisiertem Kautschuk zusammenbringt, so zeigt sich nach einiger Zeit, daß der Gummi in beträchtlichem Maße anschwillt, seine Elastizität und Klebkraft verliert und sich in eine zerreibbare kolloidale Gallerte verwandelt, die etwa an hydratisierte Gelatine erinnert. Von dieser Eigenschaft macht man nach vorliegender Erfindung Gebrauch, um den Kautschuk von der Leinwand oder anderen Stoffen, die er einschließt, zu trennen. Wenn man z. B. bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenem Gefäß, um Verluste durch Verdampfen zu vermeiden, 100 kg Kautschuk mit 200 kg Fraktion F behandelt, so ist nach Verlauf einiger Stunden die ganze Kautschukmenge in kolloidale Gallerte umgewandelt, wobei sie ihre Zähigkeit und Klebkraft verliert. Es bietet dann keine Schwierigkeiten, die verschiedenen Bestandteile, sei es von Hand, sei es mechanisch, voneinander zu trennen und den eigentlichen Gummi, die Leinwandstücke oder die Metallteile, die in ihm eingeschlossen waren, zu isolieren. K.

D. R.-Patent Nr. 277603 vom 6. II. 1913. George Llewellyn Davies und Walter Edwin Windsor-Richards in London. Verfahren zur Abscheidung eines pechähnlichen Stoffes, der zur Herstellung säure-, alkali- und hitzebeständiger sowie stark isolierender Farben o. dgl. geeignet ist. Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Verfahren zur Erzeugung eines für die Herstellung von Farben o. dgl. geeigneten Grundstoffes, welche unter gewöhnlichen Umständen säure-, alkali- und hitzebeständig sind und ein hohes elektrisches Isoliervermögen aufweisen. Den Ausgangsstoff für vorliegendes Verfahren bildet die Mischung von Substanzen, welche nach dem Verfahren des Patents 274639 durch Spaltung von Teer o. dgl. gewonnen wird und dort mit dem Ausdruck „leichtere Oele" bezeichnet wurde. Nachstehende Analysen können als Beispiel gelten für die „leichteren Oele", welche aus zwei Teerproben erhalten wurden: Nr. 1: Leichte Oele 2,7 Prozent Gewichtsteile, Naphthalin und Karbolsäure usw. 15,5 Prozent Gewichtsteile, Anthrazenöle usw. 63,2 Prozent Gewichtsteile, freier Kohlenstoff 17,8 Prozent Gewichtsteile. Nr. 2. Leichte Oele 2,9 Prozent Gewichtsteile, Naphthalin und Karbolsäure usw. 17,0 Prozent Gewichtsteile, Anthrazenöle usw. 58,0 Prozent Gewichtsteile, freier Kohlenstoff 22,0 Prozent Gewichtsteile. Das vorliegende Verfahren besteht nun darin, aus den vorerwähnten „leichteren Oelen" den darin vorhandenen pechähnlichen Rückstand abzuscheiden, um ihn als Grundlage für Farben o. dgl. zu benutzen. Die „leichteren Oele" werden einer weiteren Trennungsbehandlung unterworfen, durch die die leichter siedenden Teile derselben von dem löslichen pechähnlichen Stoff abgesondert werden. Dazu verfährt man zweckmäßig nach einer der folgenden Methoden: 1. Die leichteren Oele werden nach dem Verfahren des Patents 274639 weiterbehandelt, und zwar werden sie angesäuert und sodann mit Petroleum vermischt. Dadurch wird ein löslicher pechähnlicher Stoff ausgeschieden, der von den leichtflüssigen Teilen durch Abgießen oder auf sonst geeignete Weise, wie dort beschrieben, getrennt wird. Durch Abdestillieren erhält man aus den vorerwähnten leichtflüssigen Teilen einen braunfarbigen, löslichen Rückstand, der sich auch zur Erzeugung von Firnis oder Farbe

eignet, unter Zusatz geeigneter Lösemittel und mit oder ohne Farbstoffe. 2. Anstatt anzusäuern und Petroleum in bestimmten Mengen zuzusetzen, kann man auch bis 50 Prozent Terpentinöl, Kerosen o. dgl. zumischen, wodurch ein schwarzer Rückstand ausgefällt wird wie vorher, während die überschwimmende Flüssigkeit beim Abdestillieren den erwähnten braunen Rückstand zurückläßt. K.

D. R.-Patent Nr. 276 196 vom 14. II. 1914. Karl Fohr in München und Emil Kleinschmidt in Frankfurt a. M. Einrichtung zum Verflüssigen von Pech, Asphalt, Harz. Körper wie Pech, Asphalt und dergl. bedingen eine verhältnismäßig niedrige Temperatur zur Schmelzung (bis zu etwa 200°), dagegen große Heizflächen und müssen deshalb in dünnster Schicht denselben aufgegeben werden. Ferner muß das dünnflüssige Material vom zähflüssigen und dieses vom festen, stückförmigen fortlaufend getrennt werden, um ununterbrochenen Schmelzvorgang zu ermöglichen und die Heizmittel voll auszunutzen. Diesen Anforderungen trägt die neue Einrichtung Rechnung, bei welcher stets nur geringe Mengen im Schmelzapparat vorhanden sind, und das zu schmelzende Material diesen verhältnismäßig rasch durchfließt, so daß ununterbrochener, völlig gleichmäßiger Betrieb gesichert ist. Die Einrichtung besteht im wesentlichen aus einer heizbaren Röhre oder Rinne, welche an einem Ende an dem zur Aufnahme des Pechs, Asphalts usw. geeig-



neten Behälter angeschlossen ist und an dem anderen Ende einen Auslauf bildet. Die Röhre ist mit a, der Behälter mit b bezeichnet und ist in diesem Fall z. B. die Röhre a und der Behälter b mit einer Mantelheizung versehen, in welcher Dampf, Feuergase, heißes Wasser oder dergl. zirkuliert. Das in den Trichter durch Elevatoren und dergl. eingebrachte Stückgut schmilzt an der Auflagefläche kontinuierlich ab, während ersteres entsprechend nachsinkt; das abschmelzende dickflüssige Material fließt, dem Rohrgefälle folgend, ab und wird auf seinem Wege zum Auslauf fortgesetzt dünnflüssiger, wobei die dünnflüssigsten, unteren Partien rascher laufen und sich hierdurch von den zähflüssigeren trennen. In dieser Trennung der festen, zäh- und dünnflüssigen Massen, der dünnen Schichtung auf den Heizflächen und der fortlaufenden Bewegung liegt das Wesen der Erfindung, wobei es ermöglicht ist, Heizmittel von verschiedenen Temperaturen zu verwenden, wenn die Heizmäntel unterteilt sind. Da Pech z. B. bei 80 bis 100° bereits zu schmelzen beginnt, so kann im oberen Teil der Röhre Kondensationswasser verwendet werden, wodurch kostenlose Schmelzung erfolgt; für den mittleren Teil kann gewöhnlicher Dampf verwendet werden, während der untere Teil mit überhitztem Dampf, Heizgasen und dergl. erhitzt werden kann. Selbstredend können auch mehrere Röhren oder Rinnen hintereinander geschaltet werden, wobei das Material von einer Röhre in die nächst tiefer liegende fließt. K.

D. R.-Patent Nr. 277 529 vom 1. IV. 1909. Internationale Celluloseester-Gesellschaft m. b. H. in Sydowsaue b. Stettin. Verfahren zur Erzielung langdauernder Weichheit und Geschmeidigkeit geformter Gebilde aus Zelluloseazetat. Es wurde gefunden, daß durch Verwendung von Resorzindiazetat als Erweichungsmittel vortreffliche Erfolge erzielt werden, anscheinend weil durch die Bindung der Hydroxylgruppen des Phenols auch die schädliche Wirkung dieser Körper vermieden oder beseitigt wird. Die erweichende Wirkung dieses Körpers auf geformte Gebilde aus Azetylzellulose ist überraschend intensiv und dauernd. Die sehr geringe Löslichkeit des Resorzindiazetates in Wasser hat zur Folge, daß selbst bei länger dauernder Behandlung des geformten Gebildes mit Wasser das Erweichungsmittel nicht entzogen wird. Das Weichmachungsmittel kann jeweils in erforderlicher Menge dem Zelluloseazetat oder seinen Lösungen direkt beigemischt werden. Für viele Zwecke genügt zur Erzielung der erforderlichen langdauernden Weichheit und Geschmeidigkeit des Produktes ein Zusatz von wenigen Prozenten des Resorzindiazetates. Bei entsprechender Erhöhung des Zusatzes lassen sich beispielsweise Zelluloseazetatfolien herstellen, die in ihren physikalischen Eigenschaften der Guttapercha so nahe kommen, daß sie zu vielen Zwecken als Ersatz desselben verwandt werden können. Das Resorzindiazetat kann entweder zur fertigen Zelluloseazetatlösung gegeben und in derselben durch Rühren oder Schütteln gleichmäßig verteilt werden, oder man kann es zunächst mit dem Lösungsmittel mischen und dann das Zelluloseazetat in dieser Mischung auflösen. K.

D. R.-Patent Nr. 277 605 vom 8. II. 1913. Rudolf Lender in Neubabelsberg. Verfahren zur Herstellung von Lacken und Firnissen aus Paracumaron und Parainden. Bekanntlich hat man schon versucht, die mit dem Benzol übergehenden Verbindungen, das Cumaron und das Inden, in polymerisiertem Zustande, aufgelöst in einem Lösungsmittel, z. B. Benzol, zu Anstrichen, speziell auf Eisen zu verwenden. Solche Anstriche haben sich aber nicht bewährt, weil sie in sehr kurzer Zeit sehr spröde und rissig wurden. Vorliegende Erfindung beseitigt diese Nachteile. Es hat sich nämlich gezeigt, daß — wenn man das polymerisierte Cumaron und Inden mit Schwefel oder Chlorschwefel erhitzt — ein sehr brauchbares Grundmaterial zur Herstellung von Lacken und Firnissen entsteht. Beispiel: 1. 100 kg polymerisiertes Cumaron und Inden werden am besten in einem Autoklaven mit 4 kg Schwefel ungefähr 1 bis 2 Stunden lang auf eine Temperatur, die am besten zwischen 120 und 140° liegt, erhitzt. Das so gewonnene Reaktionsprodukt bewährt sich in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Solventnaphtha aufgelöst, vorzüglich als Anstrichmittel nicht nur für Eisen, sondern für alle in Frage kommenden Materialien. 2. 100 kg Cumaron- und Indenharz werden mit ungefähr 20 kg eines vegetabilischen oder animalischen fetten Oeles und mit 4½ kg Schwefel in oben beschriebener Weise erhitzt; auch dieses Produkt bildet ein sehr gutes Ausgangsmaterial für Lacke und Firnisse. K.

D. R.-Patent Nr. 277 549 vom 19. IV. 1913. Condensite Company of America in Glen Ridge, New Jersey, V. St. A. Verfahren zur Herstellung von Gummimischungen mit oder ohne Verwendung von Füllstoffen. Die Erfindung beruht auf der Feststellung, daß die Halogensubstitutionsprodukte des Naphthalins, der Naphthole und ihrer Derivate das Mischen und die Vereinigung von Schwefel und Kautschuk bei der Vulkanization erleichtern, in dem vulkanisierten Gummi in Form einer festen Lösung zurückbleiben und derselben gewisse wertvolle Eigenschaften verleihen. Die Produkte unterscheiden sich in ihren Eigenschaften wesentlich, je nach den verwendeten Bestandteilen, d. h. nach der Menge und der Art des Chlornaphthalins, der Qualität und der Menge von Kautschuk, dem Schwefelgehalt, und wenn ein Füllmittel verwendet worden ist, auch nach der Menge und der Art desselben. Die Mischungen sind besonders geeignet für die elektrische Isolation von Drähten und Kabeln, die elektrische Isolation und den Schutz von Metallbehältern für Batterien, zur Herstellung von Lacken zu Ueberzügen für Metall, die gegen Chemikalien widerstandsfähig gemacht werden sollen, und zur Herstellung verschiedenartiger Artikel und Gegenstände, bei welchen Gummimischungen verwendet werden, wie beispielsweise Golfbällen. Wegen der starken Adhäsionsfähigkeit dieser Mischungen bilden sie gute Kittmaterialien, um Metall und andere Stoffe zusammenzukitten. Infolge des Gehaltes von Chlornaphthalin sind die Produkte nicht oder schwierig entflammbar. Es können Hartgummimischungen nach dem neuen Verfahren hergestellt werden, welche weniger brüchig sind als die entsprechenden Verbindungen ohne Chlornaphthalin, und welche von grosser Zähigkeit und Festigkeit sind und eine beträchtliche Biegsamkeit aufweisen. Diese Verbindungen neigen auch nicht dazu, brüchig zu werden, wenn sie niedrigen Temperaturen ausgesetzt werden, wie dies der Fall ist bei dem bis jetzt bekannten Hartgummi. Die Mengen der Bestandteile können so gewählt werden, daß eine harte, lederartige Schicht erhalten wird, welche außerordentlich fest, zäh und dauerhaft ist, und welche hohen Temperaturen viel besser widerstehen kann als die bekannten Hartgummisorten. Diese Eigenschaft macht das Material geeignet als Pack- und Isoliermaterial und dergl., wie sie für Dampf- oder Wasserröhren gebraucht werden, und besonders für Röhren, welche ätzende Chemikalien enthalten, wie Chlorgas und dergl. Die besonders guten Eigenschaften der Verbindungen rühren teilweise davon her, daß das Chlornaphthalin Schwefel in allen Verhältnissen vollständig auflöst, wenn es damit erhitzt wird, und weiterhin davon, daß das Chlornaphthalin Gummi in ähnlicher Weise auflöst, wodurch die Vereinigung von Gummi und Schwefel sehr erleichtert wird. Beispiel: 100 Teile Gummi, 75 Teile Schwefel, 100 Teile festen Chlornaphthalins, zweckmäßig Tetra-, Penta-, Hexa- oder Heptachlornaphthalin oder Mischungen derselben. Das Verfahren gestattet die Verwendung von vulkanisierten weichen Gummiabfällen allein oder zusammen mit Rohkautschuk, unabhängig von irgendwelchem Mengenverhältnis. Das verwendete Chlornaphthalin löst sich im vulkanisierten Gummi vermittels der bei der Mischoperation auftretenden Wärme auf, und der Zusatz von Schwefel bis zu 5 Prozent des verwendeten Gummis ist hinreichend, um die Mischung zu vulkanisieren. Es empfiehlt sich, das Chlornaphthalin in einer solchen Menge zu verwenden, daß dieselbe 30 Prozent des Gummis nicht übersteigt. K.

Britisches Patent Nr. 22 825/1913. Otto Toepfer in Magdeburg. Verfahren und Apparat zum Sterilisieren von Holz. Das Holz wird nacheinander der Einwirkung von gesättigtem Dampf, kaltem Wasser, Vakuum und einem Trockenmittel ausgesetzt. Der Apparat besteht aus einem dichtschließenden Gefäß mit einem Raum zum Sammeln des Kondenswassers und Zuführungen für Dampf, Wasser usw. K.

Französisches Patent Nr. 468 965. Raymond Beach Price. Verbesserungen bei der Herstellung von Gegenständen aus plastischen Massen. Man formt die Gegenstände, solange die Masse noch plastisch ist, alsdann regelt man den inneren und äußeren Druck. K.

Französisches Patent Nr 468 280. Alfred Ducos. Verfahren zur Herstellung künstlicher Schwämme oder verschiedener ein gleiches Aussehen zeigender Gegenstände. Man bringt in ein Mischgefäß eine Kautschuklösung, Körner aus entwässertem und getrocknetem Kochsalz, verdampft die Kautschuklösung und preßt die Körner in einer geeigneten Form zusammen und vulkanisiert in der Hitze unter Druck. Dann löst man aus den erhaltenen Blättern das Kochsalz mit warmem Wasser und bringt den Kautschuk hierauf in kaltes Wasser. K.

Französisches Patent Nr. 18797 (Zusatz zum Patent Nr. 461007). Philippe Jules Contant und Jean Baptiste Félix Perrot. Neue plastische, durchscheinende, unentzündbare, Zelluloid ersetzende Masse. Man behandelt Sojabohnenmilch mit Ammoniak oder einer Magnesiamixtur, dekantiert, fällt, wäscht und erhitzt auf 80—100° C., filtriert, trocknet und mischt das erhaltene gepulverte Produkt mit Alkaliphenolat und Aluminiumsulfat, wäscht und komprimiert es. K.

Französisches Patent Nr. 468351. Hülsberg & Cie. G. m. b. H. Verfahren und Vorrichtung zum Imprägnieren von Holz. Es werden mit Hilfe von Nadeln oder dergl. Kanäle in das Holz gestochen und durch diese die Imprägnierflüssigkeiten eingeführt. K.

Französisches Patent Nr. 467926. Compagnie Française d'Injection pour la Conversation des Bois et des Tissus. Verfahren zum Härten und Konservieren von Holz. Man führt in alle Teile des Holzes eine erhärtende und konservierende Substanz in flüssigen Zustande ein, worauf man sie darin fest werden läßt. K.

Technische Notizen.

Die Kunstseide und deren zweckmäßige Verarbeitung in der Kartonagen-, Etuis-, Lederwaren-, Papierverarbeitungs-Industrie und verwandte Berufe. In den im Titel genannten Industriezweigen hat die Kunstseide einen ganz bedeutenden Fortschritt mit sich gebracht, welcher namentlich in der Preiswürdigkeit und in der leichteren Verarbeitugsweise derselben zu suchen ist. In den obengenannten Branchen kommt hauptsächlich Atlas von der billigsten bis zu verhältnismäßig teurer Qualität (allerbeste Qualitäten sind ausgeschlossen) zur Verarbeitung und zwar kommen ganz bedeutende Quantitäten in Frage. Dieser Atlas aus Kunstseide ist auf einer baumwollenen Unterlage gewebt bezw. durchschossen, welche stark appretiert und somit griffig ist. Im allgemeinen ist die Kunstseide bezw. der daraus gebildete Atlas hart und steif und dies eben ist der Vorzug, weshalb er sich zu verschiedenen Zwecken gut verarbeiten läßt; damit soll gesagt sein, daß die Arbeit viel schneller von statten geht als wie mit Naturseide, d. h. aus Naturseide hergestelltem Atlas. Es handelt sich hier namentlich um das Bilden flacher bezw. leicht wattierter Kissen, um das Legen von Falten und das Spannen von Ausfütterungen für allerhand Waren; das Einlegen von Futtern in Leder- und Tapisseriewaren, Etuis und sonstigen Pappwaren. Es sollte somit der Kunstseide vielmehr als solcher das Wort geredet werden, als wie schlechthin von Atlas zu sprechen, denn es würde dann derselben oder den daraus gebildeten Erzeugnissen der Mustermacher vielmehr Beachtung geschenkt werden.

Ebensoviel Beachtung und insbesondere Sorgfalt ist indessen der Verarbeitung des — sagen wir für die Folge kurzweg — Kunstatlas zu widmen, damit dieser in seinem eigenen Interesse hält was er verspricht. Dieser soll, wenn irgend tunlich immer über eine Pappe oder dergl. hohl gespannt, niemals aber fest aufgeklebt werden. Denn wenn der Kunstatlas fest aufgeklebt wird oder werden muß, so verliert er bedeutend und die billigsten Qualitäten fast vollständig den Glanz. Wenn es schon einmal notwendig, daß bei irgendeiner Arbeit der Atlas aufgezogen bezw. fest aufgeklebt werden muß, so ist hierzu eine bessere Qualität zu wählen und insbesondere darf man niemals Kleister, vegetabilischen oder tierischen Kaltleim u. dergl. zum Aufziehen von Kunstatlas verwenden, weil diese eben viel Feuchtigkeit, oftmals auch Säuren enthalten, die sich dem Atlas mitteilen und des öfteren auch durchschlagen und so im ersteren Falle den Schein desselben und im letzteren denselben überhaupt verderben. Es ist vielmehr in allen diesen Fällen warm zu verarbeitender animalischer Leim von bester Qualität und tunlichst dick, d. h. wenig Feuchtigkeitsgehalt zu verwenden und nicht etwa der Kunstatlas, sondern in allen Fällen die Pappe, das Papier oder sonst weichen Stoff, auf welchen der Atlas geklebt werden soll, mit Leim mager zu bestreichen. Auch muß, ehe man den Atlas auflegt, der aufgetragene Leim etwas erkalten und alsdann ist der Atlas aufzukleben. Beim Anreiben des Atlas auf das jeweilige Material ist auch nicht direkt mit der Hand der Atlas anzureiben, sondern immer ein Bogen glattes, nicht allzu dickes Papier aufzulegen und dann erst auf dem Papier anzureiben. Das direkte Anreiben schließt manche Gefahren in sich, die den Kunstatlas gefährden und in Mißkredit bringen. Erstens ist die anreibende Hand oft rauh und zerreißt namentlich bei billigem Atlas die Kunstseidefäden und andererseits erwärmen zumal heiße Hände den darunterliegenden Klebstoff, so daß Durchschlagsstellen entstehen; bei Benützung von Papier kann dies alles vermieden werden.

In vielen Fällen ist auch der Atlas zu vergolden bezw. mit farbigen Schrift, Metall- oder Oeserfolienprägungen usw. zu versehen; wie dies z. B. bei Hutfuttern, Etuis, Kranzschleifen, Widmungskarten und Kissen u. v. a. m. in Frage kommt. Auf billigen bezw. auf Kunstatlas überhaupt wird nun echt Gold, Oeserfolien, Farb- oder Prägepapier, Metall usw: trotz guter Grundierung mit Vergoldepulver schlecht halten und die Regel davon ist, wenn man sich nicht zu helfen weiß, daß man zu anderen Stoffen greift. Doch gerade in diesen Fällen und zumal für Hutfutter eignet sich der Kunstatlas vorzüglich und mache ich deshalb darauf aufmerksam, daß man in allen solchen Fällen ein dünnes mit einem Klebstoff versehenes Papier, auf welchem indessen der Klebstoff getrocknet sein muß, vor dem Prägen zu unterlegen hat und zwar fast in der Größe wie das Atlasstück ist. Zu Grundieren ist der Kunstatlas dennoch, und zwar mit weißem und rotem Vergoldepulver, das gleichmäßig zu mischen ist. Am besten eignen sich hierzu die sogenannten fettdichten bezw. Zellulosepapiere, die nicht allzu dünn sein sollen. Der Klebstoff aber, mit welchem das Papier bestrichen ist, muß die Eigenschaft haben, daß wenn die Atlasstücke heiß geprägt werden, sich derselbe auflöst und sodann innig mit dem Atlas verbindet, soweit er mit dem Prägestempel in Berührung kommt. Auf diese Weise wird der Atlas dicht und die Kunstseidefasern werden dauernd niedergehalten, so daß ein blanker Prägedruck entsteht. Das dahinterliegende Papier tritt nicht im geringsten störend hervor, sondern im Gegenteil, es verleiht dem Atlas eine gewisse Steife und Spannung, so daß er umso wirksamer hervortritt.

Kunstseide, die zu Beuteln, Säcken für Bonbonniéren, Täschchen usw. verwendet werden kann, wird weniger in Frage kommen, da hier die erforderliche Weichheit fehlt; wenn gleich ein französisches Patent Nr. 463160 besagt, daß durch Behandlung mit Wasser oder mit Wasserdampf die Kunstseide weicher und haltbarer gemacht werden kann, so ist doch nicht recht daran zu glauben, denn in einem jeden Falle wird hierbei der seidenartige Charakter und sein Aeußeres stark beeinflußt. Im übrigen kommt es bei allen im Titel genannten Waren niemals auf die Haltbarkeit und Ausdauer des Atlas an, denn zu halten hat derselbe fast nicht und höchstens soviel als ein kräftiges Papier.

Es ist anzunehmen, daß diese aus der Praxis gewonnenen Erfahrungen den Kunstseideerzeugern von Interesse sein werden, damit sie eventuell bei passender Gelegenheit und Notwendigkeit aufklärend zu wirken vermögen und somit Schädigungen und Hintenansetzungen der Kunstseide abwenden können.

Rich. Schreiter, Fürth.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

73. 612908. Zuführungstrichter für Kabelwickelmaschinen, in dem der von einer Rolle sich abwickelnde Textilosestreifen beim Einzug für die Wicklung vorbereitet wird. — Oppelner Textilosewerk, G. m. b. H., Oppeln. — 22. VI. 14.

Erteilungen:

12c. 278120. Lösebehälter, bei welchem sich die Zuleitung für die Löseflüssigkeit am unteren verjüngten Ende des Behälters befindet. — Dr. Eugen Steuer, Neustadt a. d. Haardt. — 21. VIII. 13.

12o 278104. Verfahren zur Herstellung von Isopren. — Arthur Heinemann, London. — 7. VI. 11.

22g 278143. Verfahren zur Herstellung von trocknen, leicht mahlbaren und lösbaren Käsestoffbindemitteln. — Lauritz Petersen-Hvild, Kastrup b. Kopenhagen, Dänemark. — 14. I. 14.

22h. 277973. Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Kauri und anderen Gummiarten. — Frank Victor Raymond, Mount Eden, Neu Seeland. — 31. VIII. 13.

39b. 278036. Verfahren zur Herstellung eines künstlichen Materials aus Korkklein. — Portolac, Holzmasse-Gesellschaft m. b. H., Wien. — 9. X. 13 — Oesterreich 5. VI. 13.

75d. 278084. Verfahren zur Nachbildung des Perlmuttermusters in Zeichnungen auf Glas. — La Société E. Mauvillin, Guillet & Cie., Courbevoie, Frankr. — 20. V. 13.

38h. 278441. Verfahren zur Verhinderung der Trockenfäule des Holzes. — Wilhelm Lichty, Neustadt a. Haardt. 20. XII. 13.

Gebrauchsmuster.

38g. 613991. Preßzylinder für Kunstkorken. — Carl vom Hofe, Lüdenscheid. — 24. VI. 14.

38h. 614030. Mechanische Umsteuerungsvorrichtung für Imprägnierungsgefäße. — Dipl.-Ing. Dr. Adolf Barth, Frankfurt a. M. — 15. VII. 14.

65a. 614476. Schwimmweste mit Hohlkörpern aus Zelluloid u. dgl. als Tragkörper. — Dr. Julius Stumpf, Würzburg. — 20. VII. 14.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pilnikau i. B.), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Spandau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Frankfurt a. M.), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. Oktober 1914	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.-, Ausl. M. 22.-, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redakt. an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bez. sow. für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heyse-Str. 26.	4. Jahrgang Nr. 19

Die Herstellung künstlicher Borsten.

Nach der Patentliteratur von Dr. Max Schall in Berlin-Grunewald.

Bei der Anfertigung von Bürsten und dergleichen finden im allgemeinen Schweineborsten Verwendung. Bei dem überaus großen Bedarf an diesem Material lag es auf der Hand, daß man auch in diesem Industriezweig Umschau nach geeigneten Kunstprodukten hielt, die einen möglichst gleichwertigen Ersatz für die tierische Borste bieten. Im folgenden soll nun versucht werden, einen allgemeinen Ueberblick über die zur Herstellung künstlicher Borsten gebräuchlichen Methoden zu geben.

Leo Kunz & Co. in Donaueschingen schlagen in der deutschen Patentschrift Nr. 5165, Klasse 9, vor, sogenannte mexikanische Fiber, also einen Faserstoff, als Rohmaterial für Anfertigung von Kunstborsten zu verwenden. Der Faserstoff wird zunächst in kleine Bündel gebunden und abgekocht; darauf werden die Bündel in einem Dampftrockenapparat bei 45° C etwa 48 Stunden lang getrocknet. Es folgt nun das Fetten des Faserstoffes; dieses erfolgt mittels feiner Oele, die man, mit Seife vermischt, in Wasser auflöst und durch Dampf in die Faser hineinkocht. Sollen die Borsten gefärbt werden, so hat das Färben dem Fetten voranzugehen. Nach dem Fetten entfernt man das in die Faser gleichzeitig eingedrungene Wasser in der Weise, daß man die Faserbündel zunächst schleudert und dann 48 Stunden lang bei 45° C vollends trocknet. Den nötigen Glanz verleiht man den künstlichen Borsten, indem man die Faserstoffe mit etwas Leimwasser befeuchtet und dann auf einer Maschine poliert.

Um künstliche Borsten von der tiefschwarzen Farbe und Glätte natürlicher Borsten aus mexikanischer Fiber, auch Tampiko oder Itzle genannt, zu gewinnen, wird diese nach den Angaben der deutschen Patentschrift Nr. 11917, Klasse 9, von S. Metzger & Söhne in Mannheim nach der Schwarzfärbung in ein leichtes schwefelsaures Bad getaucht und nach einiger Zeit durch ein starkes Sodabad gezogen. Die Fasern bleiben dann über Nacht stehen und werden danach in feuchtem Zustand in einer Frottiermaschine gerieben.

Fr. Kunz in Firma F. Kunz in Donaueschingen will gemäß D. R.-P. Nr. 25783, Klasse 9, künstliche Borsten aus Kokosfasern herstellen, indem er diese zwischen in einem Gestell gelagerten Dampfhohlwalzen anordnet, welche der ganzen Länge nach mit Riefen und abwechslungsweise mit Drahtbürsten und Borstenbürsten versehen sind; hiebei besorgen die Walzen das Glätten, die Drahtbürsten das Ausspitzen und die Borstenbürsten das Polieren der Faser. Um ein gutes Abschleifen und Polieren der Faser zu gewährleisten, bedient sich dieselbe Erfinderin gemäß D. R.-P. Nr. 30714, Klasse 9, einer Vorrichtung, die aus mit Bürsten versehenen endlosen Riemen besteht, die über Scheiben laufend mittels Riemenbetriebes in Bewegung gesetzt werden, wobei die Scheiben mittels Wellen in den auf der vertikalen Achse befindlichen verstellbaren Lagern gelagert sind.

Rudolf Auerbach in London benützt nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 15265, Klasse 9, die Faser von Piassava (aus der brasilianischen Palme Attalea funifera gewonnen), Alphagras, Kitool oder mexikanische Fiber oder ähnliches vegetabilisches Material und tränkt diese mit einer Lösung von kieselsaurem Natron, allein oder gemischt mit Schwerspat, Feldspat oder Kreide. An Stelle dessen kann auch Fischleim, Leim, Schellack oder dergleichen zur Formgebung für das Fasermaterial benutzt werden. Bei Anwendung von Kitool, Kokosnußfaser, Hanf, Baumwolle oder dergleichen empfiehlt der Erfinder deren Teilung in flache Streifen und befestigt an ihren Rändern Piassavafasern, um die Ränder dadurch gerade zu machen. Nach dem Trocknen werden die Streifen mit einem Schutzüberzug von Leim, Schellack oder dergleichen und zum Wasserdichtmachen mit einer Kautschuklösung versehen.

Um den aus Pflanzenfasern hergestellten künstlichen Borsten eine größere Weichheit zu geben, werden die Fasern gemäß D. R.-P. Nr. 27987, Klasse 9 (Louis Munk in Pawtucket, Rhode Island, V. St. A.), zunächst der Länge nach gespalten, die geteilten Fasern alsdann zugespitzt, so daß sie an dem einen Ende dünner sind als am andern und schließlich wird das zugespitzte Ende der einzelnen Fasern mit einer Fahne versehen, das heißt in eine Anzahl kleiner und äußerst feiner Fäserchen geteilt.

Wilhelm und Richard Donnerstag in Berlin be-

ziehungsweise Danzig wollen nach D. R.-P. Nr. 56 236, Klasse 9, aus Federposen ein brauchbares Material für künstliche Borsten gewinnen und tauchen zu dem Zweck die Federposen in eine Lösung von Zyankali in Schwefelsäure und bringen sie dann in ein Gemisch von stark erhitztem Sand und Kochsalz.

Das Zelluloid wählt Karl Rohe in St. Ingbert, Pfalz, als Rohmaterial für die Herstellung künstlicher Borsten. Nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 101 040, Klasse 39, wird eine Zelluloidplatte zwischen eine glatte und eine scharf geriffelte Metallplatte gelegt, durch ein von innen erwärmtes Walzenpaar geführt und später durch ein gekühltes Walzenpaar in Stäbchen gebrochen. Die erhaltenen feinen Stäbchen werden dann geschliffen und unter Anwendung von etwas Wachs poliert.

Gelatinöse Massen, wie Gelatine, Hausenblase, Epidermin oder Albumin sollen nach D. R.-P. Nr. 131 045, Klasse 9, von Frédéric de Mare in Brüssel zur Anfertigung künstlicher Borsten verwendet werden. Die genannten Stoffe werden mit so viel Wasser versetzt, daß eine teigige Masse entsteht, die durch ein mit einer Anzahl feiner Oeffnungen versehenes Zieheisen hindurchgepreßt wird. Die hiebei entstehenden Fäden läßt man zwecks Härtung in einen mit tanninhaltigem Alkohol oder einer Formalinlösung gefüllten Behälter fallen. An Stelle von Wasser kann man bei Anwendung von Epidermin und Hausenblase auch Essigsäure als Lösungsmittel verwenden. Durch Beimengung von dickflüssigen Oelen wie Rizinusöl wird dem Kunstprodukt die nötige Weichheit und Geschmeidigkeit verliehen.

Sally Pfälzer in Nürnberg will gemäß D. R.-P. Nr. 141 246, Klasse 9, bei Bürsten die Haare oder Borsten durch Tuch- oder Filzlappen ersetzen, die durch federnde Drähte oder Plättchen in wirksamer Stellung auf dem Bürstenholz gehalten werden.

Fr. Karl Martin in Wien macht in dem D. R.-P. Nr. 147 423, Klasse 9, den Vorschlag, die Borsten eines Besens durch baumwollene Fäden zu ersetzen, die von einem das Besenholz umschließenden auswechselbaren Gewebe ausgehen.

Ein Borstenersatzmittel, das weniger auf Haltbarkeit Anspruch macht als in hygienischer Beziehung vorteilhaft ist, ließ sich Otto Möbius in Zwickau durch D. R.-P. Nr. 169 942, Klasse 9 (vergl. auch österreichische Patentschrift Nr. 29 645), schützen. Streifen aus Papier, Karton oder dergleichen werden mit Einschnitten versehen, so daß kammartige Gebilde entstehen, welche dann, in geeigneter Weise miteinander verbunden, eine Bürste, Besen oder dergleichen geben.

Ausschließlich aus Holz sollen nach den Angaben Fritz Haffners in Straßburg i. E.-Hendorf Bürsten und Borsten hergestellt werden. Zu dem Zweck werden Holzblöcke in Faserrichtung durch Sägen, Fräsen oder dergleichen in gekreuzter Richtung mit Rinnen versehen, wodurch Blöckchen voneinander abgetrennt werden; diese Blöckchen werden nun zweckmäßig durch Spalten in einzelne borstenartige Stäbchen zerlegt.

Als Material für Borsten von Bürsten, die zum Ausfegen glühender Asche, z. B. im Backofen, dienen, verwendet Franz Duda in Saarbrücken gemäß D. R.-P. Nr. 243 498, Klasse 9, Asbestfäden. Die Herstellung einer solchen Bürste erfolgt in der Weise, daß Asbestfäden um einen etwa 4 mm starken Eisenstab geschlungen werden, der je nach Bedarf entweder mit Eisen- oder Weißblech umkleidet sein kann. Damit die Umkleidung festhält und die Asbestfäden sich nicht von dem Eisenstab loslösen können, sind Nägel oder Niete durchgeschlagen und dann ist die Umkleidung zusammengepreßt.

Leonhard Kaiser in München macht in der schweiSerischen Patentschrift Nr. 22 427 den Vorschlag, den ztreichkörper eines Pinsels aus Glasfäden herzustellen; um nun bei derartigen Pinseln, insoweit sie zu Aetzzwecken Verwendung finden, die Fassung säurewiderstandsfähig zu machen, stellt man sie als säurebeständigen Hohlkörper, z. B. Glasröhre, her und kittet in diese die zu einem Bündel vereinigten Glasfäden ein. — Nach den Angaben der schweizerischen Patentschrift Nr. 24 530 (Jos. Rendel in Hunzenschwil, Schweiz) soll Meerrohr als Material für die Herstellung künstlicher Borsten dienen. — Rudolf Heuschwander in Basel will gemäß schweizerischer Patentschrift Nr. 41 233 die Borsten von Mal- und Leimpinseln aus Pflanzenfibern herstellen, die mit Aluminiumsalzen imprägniert sind.

Zur Herstellung künstlicher Borsten für Zahnbürsten behandeln F. Schaumann und A. W. Larsson gemäß französischer Patentschrift Nr. 333 246 einen Faden aus Seide, Hanf, Leinen und dergleichen mit einer Lösung von Nitrozellulose, der die zur Herabminderung der Explosivität gebräuchlichen Stoffe zugegeben sind, indem sie entweder den Faden und die Nitrozelluloselösung gemeinsam aus einer entsprechenden Oeffnung austreten lassen, oder den Faden durch eine Nitrozelluloselösung führen, der eine Schellacklösung und zur Erhöhung der Elastizität etwas Rizinusöl beigemischt ist und dann durch eine an den Enden trichterförmig gestaltete Röhre von entsprechendem Durchmesser ziehen. Der in der einen oder anderen Weise mit Nitrozellulose überzogene Faden wird dann mit einem bekannten Koagulierungsmittel, z. B. Wasser, behandelt und durch Einwirken von Luft zum Erstarren gebracht.

Nach den Angaben der amerikanischen Patentschrift Nr. 786 579 (Albert J. Widdleton in Indianopolis) wird zerkleinertes Besengras mit Kleber, Leim und Harz gemischt und auf etwa 70° F erhitzt und dann in Blattform ausgerollt. — Pferdehaare verarbeitet man nach Karl Strobel in Graz (vergl. amerikanische Patentschrift Nr. 917 811) auf künstliche Borsten, indem man die Haare in eine Alkalilösung taucht, zu Bündeln vereinigt in einem Bürstenkopf befestigt und schließlich die Spitzen trennt. — William Stvue Booth in Gloucester (England) benutzt zur Bereitung künstlicher Borsten die Blattstiele der Sabal-Zwergpalme, indem er sie in eine wässerige Alkalilösung taucht, bis sie weich sind. Danach werden die Blattstiele gekämmt oder gehechelt, um die wertvollen Fibern von Rinde, feinen Fasern und anderen unnützen Stoffen zu trennen (vergl. britische Patentschrift Nr. 9781 vom Jahre 1890).

Zelluloid oder andere lösliche Zelluloseverbindungen wählt John Jameson in Newcastle-upon-Tyne als Material zur Herstellung künstlicher Borsten. Nach den Angaben der britischen Patentschrift Nr. 17 140 vom Jahre 1893 wird das Material in halbflüssigem Zustande durch mit einer Anzahl feiner Oeffnungen versehene Platten gepreßt und getrocknet. — Georg Roth in Ravensburg (Württemberg) behandelt zwecks Herstellung von Kunstborsten aus Kokosnußfasern diese folgendermaßen: Die Fasern werden zunächst in Wasser gebracht, mit Soda gewaschen, eng gebunden, gekocht, gefärbt, gehechelt und in Bündel gebunden (vergl. britische Patentschriften Nr. 9839 und 23 589 vom Jahre 1894). — Celestin Alfred Ollagnier in Paris schlägt vor, die Kokosnußfasern dadurch für die Bürstenfabrikation geeignet zu machen, daß man sie mit sauerstoffhaltigem Wasser behandelt (vergl. britische Patentschrift Nr. 28 003 vom Jahre 1904).

Sorgfältig von den Federn gesäuberte Federkiele werden entsprechend fein zerschnitten und dienen dann als Borstenersatz (vergl. britische Patentschrift Nr. 2360 vom Jahre 1897 von Thomas Cope in Wolverhampton). — R. Jakob Liechtenstein in Brüssel will das Horn des Rindviehs in dünne Streifen und diese in mehr oder weniger starke Fasern zerschneiden, bis sie als Borstenersatz geeignet sind (vergl. britische Patentschrift Nr. 6766

vom Jahre 1897). — Die Blätter der Kaphiapalme sollen nach gehöriger Zerfaserung als Material für die Anfertigung künstlicher Borsten dienen (vergl. britische Patentschrift Nr. 15586 vom Jahre 1908 von Martin Echegaray in Buenos Aires).

Azidilierte Zellulose oder Zelluloseester, die aus Chinagras, Raminfiber, Baumwolle, Flachs, Jute oder dergleichen in bekannter Weise in Form einer farblosen Lösung erhalten werden, wird nach eventuellem Zusatz von Farbstoff und geeigneten pflanzlichen und tierischen Stoffen durch eine Anzahl feiner Oeffnungen in ein entsprechend erwärmtes Gefäß gebracht, in welchem sich Wasser, Alkohol, Benzin oder eine andere das Festwerden des Esters herbeiführende Flüssigkeit befindet (vergl. britische Patentschrift Nr. 30398 vom Jahre 1910 von Benno Borzyrkowski in Berlin-Charlottenburg).

Neben den Pflanzenfasern sind es die Tierhaare, die als Ersatz für die Schweineborsten Anwendung finden. Es ist indes erforderlich, neben der sonstigen Behandlung, die, wie wir weiter oben gesehen haben, erforderlich ist, um diesen Stoffen die nötige Elastizität, Glanz usw. zu geben, derartige Stoffe anzuspitzen. Ein kurzer Ueberblick über diesem Zwecke dienende Maschinen soll im folgenden gegeben werden.

In dem D. R.-P. Nr. 155892, Klasse 9, macht Emil Hölle in Schwelm i. W. beispielsweise den Vorschlag, die zu Büscheln vereinigten, aus Pflanzenfasern oder Tierhaaren bestehenden Kunstborsten in einem die Bewegungsrichtung stets ändernden Rahmen einzuspannen und über eine feststehende Reibfläche entlang zu ziehen. Hierbei kommen die Haare oder Fasern an allen Seiten mit der Reibfläche in Berührung und das Erzeugnis soll bei hoher Leistungsfähigkeit und Einfachheit der Maschine tadellos sein. — Um zu verhindern, daß der die Haare oder Pflanzenfasern tragende Rahmen beim Hin- und Herbewegen über die Reibfläche eine schlingernde, senkrechte Bewegung macht, die sich hauptsächlich nach der Bewegungsumkehr und bei harten Haaren und Fasern bemerkbar macht, gibt derselbe Erfinder in dem D. R.-P. Nr. 173434, Klasse 9, an, daß die Tierhaare oder Pflanzenfasern unbeweglich in die Maschine eingelegt und die Reibfläche darunter hin- und hergezogen werden soll.

Gleichfalls mit feststehenden Haaren oder Fasern und nicht beweglicher Reibfläche arbeitet die Maschine zum Anspitzen von Tierhaaren der Firma L. Rosenfeld jr. in Nürnberg. Bei dieser Einrichtung sind über der Reibfläche einer kreisenden Scheibe feststehende Klemmrahmen angeordnet, in denen die Haare schichtenweise so eingespannt werden, daß deren über die Rahmen nach unten vorstehende Enden sich in spitzem Winkel gegen die Reibfläche anlegen und infolgedessen ohne Verkürzung ihrer Länge angespitzt werden können (vergl. D. R.-P. Nr. 165937, Klasse 9, beziehungsweise auch österreichische Patentschrift Nr. 22799, Klasse 9).

Um das beim Spitzen mit dieser Maschine erforderliche genaue Schrägstoßen der Haare entbehrlich zu machen und dennoch ein gleichmäßiges Anspitzen der einzelnen Schichten des Haarbüschels zu erreichen, schlägt die Firma Rosenfeld in dem Zusatzpatent Nr. 169785, Klasse 9, vor, die kreisende Scheibe durch eine sich rasch drehende, den Schleifbelag tragende Walze zu ersetzen, über deren Umfläche die auf drehbar gelagerten Armen befestigten Haarbüschel unter Lagenänderung der letzteren gegenüber der Walze hinweggezogen werden, so daß nacheinander die einzelnen Haarschichten mit der Schleifwalze in Berührung kommen und angespitzt werden.

J. Georg Ittner in Nürnberg will gemäß D. R.-P. Nr. 236433, Klasse 9, Pflanzenfasern, Tierhaare, insbesondere Roßhaare entsprechend den natürlichen Borsten an den Enden mehrfach spalten, d. h. mit einer Fahne versehen, sodaß derart vorbereitete Roßhaare von natürlichen Borsten kaum noch zu unterscheiden sind. Um dies zu erreichen, benutzt er eine Vorrichtung, die aus einer Anzahl entsprechend dünner und scharfer, gleichgezahnter Kreismesser bestehe, die durch schmale Scheiben getrennt, auf einer gemeinsamen Achse sitzen und mittels einer Mutter auf dieser befestigt werden. Die Anordnung der Messer ist dabei so getroffen, daß das eine immer gegen das andere etwas versetzt ist, so daß die Schneiden schraubengangartig verlaufen. Das Roßhaarbündel wird gegen den in Umdrehung versetzten Messerkopf gedrückt, dessen dünne, kreissägeblattartige Messer die Enden der Haare nach Art der natürlichen Borsten mehrfach aufschneiden oder spalten.

Um die ausgeschnittenen Roßhaarteilchen von Zeit zu Zeit möglichst rasch und gründlich aus den Messern zu entfernen, ist unterhalb des Messerkopfes eine Vorrichtung angeordnet, die aus einer Anzahl in die von den Messern gebildeten Zwischenräume eingreifender Zähne besteht. Diese sind entweder auf einer gemeinsamen Platte befestigt oder bestehen mit dieser aus einem Stück und werden mittels eines Handhebels bewegt.

Um die zwischen den Messern sitzenden Roßhaarrückstände zu entfernen, wird der Messerkopf in dem der Arbeitsdrehrichtung entgegengesetzten Sinne in Umdrehung versetzt und die Zähne mittels Handhebels angehoben, dadurch gelangen sie zwischen die Messer und entfernen die Rückstände rasch und gründlich.

Aus Federkielen sollen nach der österreichischen Patentschrift Nr. 27899 (Bernhard Deutsch in Steyr & Firma Gabriel Böhm in Wien) künstliche Borsten hergestellt werden. Den bekannten Verfahren und Vorrichtungen gegenüber weist die hier beschriebene den Unterschied auf, daß durch eine Vorrichtung der mit einer Längsfurche versehene Flächenteil des Federkieles von demselben der Länge nach abgetrennt und hierauf der im Wasser vorher eingeweichte vordere Teil des Kieles durch eine zweite Vorrichtung nochmals der Länge nach so zerschnitten wird, daß hiebei das Federmark entfernt wird und der glatte Rückenteil des Kieles übrig bleibt. Die beiden abgeschlissenen seitlichen Kielteile samt Mark gelten als Abfall. Die glatten, beim zweiten Längsschnitt der Kiele erhaltenen Teile werden zwecks Gewinnung feiner Kielborsten durch ineinander greifende Fräser einer dritten Maschine der Feinheit entsprechend zerteilt. Die Federkiele werden zuerst einem senkrecht stehenden, auf einer Platte aus geeignetem Material befestigten Messer einer Vorrichtung derart zugeführt, daß bloß der gefurchte Längsteil des Kieles zur Abtrennung gelangt. Hierauf wird der übrige Teil des Federkieles dem festliegenden Messer einer zweiten Vorrichtung zugeschoben, welche den glatten Rückenteil des Kieles absondert und der dritten Maschine zur feinsten Spaltung zuführt. Diese feinsten Kielborsten werden mit Chemikalien behandelt und bekommen dadurch ein reines, glattes und gleichartiges Aussehen.

Kohlenteerkreosot und Naphthalin für Holzkonservierung.

Von Hans Boerner.[1])

Es sind bis heute noch nicht alle Punkte aufgeklärt, welche die Fähigkeit von Naphthalin und Kohlenteerkreosot, Holz zu konservieren betreffen, und auch in den neuesten Handbüchern finden sich noch Widersprüche und Unklarheiten. So ist namentlich die Verflüchtigung des Naphthalins, welche die Konservierung aufheben sollte, und ebenso die verstärkte konservierende Wirkung durch gewisse Zusätze wie Phenol usw. noch nicht aufgeklärt. Um einiges zur Klärung beizutragen, stellten Collins und Hall eine Reihe von Versuchen an, bei denen sie sich jedoch auf Zaunpfähle beschränkten; bei diesen ist wegen der kleinen Ausmessungen das Eindringen des Konservierungsmittels gewährleistet, und sie können mit Leichtigkeit den verschiedenen Witterungseinflüssen unterworfen werden.

1. Die ersten Versuche betrafen die Frage nach der besten Analyse des Kreosots. Nach der bisher üblichen Methode unterwirft man 100 g Kreosot, dessen spez. Gewicht man vorher bei 60° C bestimmt hat, in einen geteerten 250 ccm-Kolben der Destillation. Die Fraktion unter 180° wird zur Bestimmung des Wassers mit der gleichen Menge Benzin versetzt. Die Destillation von 180° bis 316° soll etwa 15 Minuten dauern. Die Mengen, die bei etwa 205, 215, 220, 245, 271, 300 und 316° C überdestillieren, werden notiert. Der Rückstand wird nach der Abkühlung gewogen. Die Teersäuren werden in dem gesamten Destillat durch dreimalige Extraktion mit beziehentlich 25 ccm, 15 ccm und 10 ccm erwärmter 12%iger NaOH-Lösung bestimmt. Das Extrakt wird dreimal mit Aether gewaschen, der Aether gesammelt, mit 5 ccm Sodalösung gewaschen, die dann mit der Hauptmenge des NaOH-Extraktes vereinigt wird. Dies wird in eine 200 ccm-Bürette verbracht, bis zur vollständigen Vertreibung des Aethers erwärmt, abgekühlt und 50%ige Schwefelsäure bis zu saurer Reaktion zugesetzt, gekühlt und dann das Volumen der Teersäuren abgelesen. Das Naphthalin wird entweder durch direktes Filtrieren oder durch Ausfällen mit Pikrinsäure bestimmt; diese Methode liefert außer Naphthalin sämtliche Kohlenwasserstoffe, die unlösliche Pikrate ergeben. Man verdünnt einen Teil des Destillates aus dem Rohkreosot mit Eisessig und setzt gesättigte Pikrinsäurelösung (auf 80° C erwärmt) in großem Ueberschuß hinzu. Nach dem Abkühlen wird durch Filtrieren der Niederschlag isoliert, mit Pikrinsäurelösung gewaschen und in $^1/_{10}$ normaler NaOH gelöst. Der Ueberschuß an Aetznatron wird dann durch Titrieren mit $^1/_{10}$ normaler H_2SO_4 bestimmt. Wenn der größte Teil der unlöslichen Pikrate auf das Naphthalin entfällt, so ist jeder Kubikzentimeter NaOH äquivalent 0,0218 g Naphthalin. Um über die Zuverlässigkeit dieser Methode ein Urteil zu gewinnen, wurde eine Parallelanalyse vorgenommen, indem man dieselbe Sorte Kreosot der sehr sorgfältigen Destillation in einem Joungschen Destillationskolben von zwanzig Scheiben unterwarf. Es ergaben sich Resultate um etwa 20% niedriger als bei der Pikrinsäuremethode. Da bei der Kontrollanalyse das Naphthalin isoliert, sein Schmelz- und Siedepunkt genommen wurde und bei der Destillation nichts verloren ging, so erhellt daraus, daß diese Methode weit zuverlässiger ist als die bisher angewandte. Durch Versuche wurde der Nachweis geliefert, daß der niedrigere Wert nicht etwa auf teilweise Zersetzung des Naphthalins infolge Ueberhitzung zurückzuführen ist. Nach dem Vorhergesagten empfehlen wir, zur Analyse das Kreosot in einem Joungschen Scheiben-Destillationskolben bis zu 271° C vorsichtig, und dann bis 316° C etwas schneller zu destillieren. Naphthalin destilliert zwischen 205° und 220° C über. Diese Fraktionen erstarren in den Auffangschalen und können nach dem Abkühlen gewogen und nach ihrem Schmelzpunkt bestimmt werden. Die flüssigen Fraktionen darunter und darüber liefern beim Zurückfraktionieren etwas mehr Naphthalin, doch betrug der Fehler nie mehr als 1%.

2. Nachdem so ein Weg gefunden war, den Anteil des Holzkonservierungsmittels an Naphthalin einwandfrei zu bestimmen, sollten Versuche dartun, wie sich Menge und Qualität des Konservierungsmittels nach dem Imprägnieren und jahrelangem Gebrauch des Holzes verhalten. Hierzu wurden große Holzpfähle, die man konserviert hatte, in folgender Weise behandelt. Käuflicher Methyläther wurde in einem 1 m hohen Joungschen Kolben durch Destillieren gereinigt (die Erwärmung geschah durch eine asbestverkleidete 32kerzige Kohlenfadenlampe), indem nur die Fraktion von 28—36° C zur Verwendung kam. Von dem zu untersuchenden Holz wurden mit einem Tischlerhobel 150 g grobe Hobelspäne gewonnen und in eine $1^1/_2$ Liter fassende Soxleth-artige Flasche verbracht, die etwa $1^1/_4$ Liter des gereinigten Aethers enthielt. Ein großer Zinnkondenser führte den Aether zum Apparat zurück. Die Färbung des Extraktes zeigte an, daß die Extraktion vollständig war, worauf regelmäßig frische Späne nachgeschüttet wurden, bis man eine bestimmte Menge Extrakt erhalten hatte. Der Aether wurde dann erwärmt und fraktioniert, der zurückgewonnene mit Pikrinsäure auf das Fehlen von Naphthalin geprüft und das gewonnene Extrakt in einer Flasche aufbewahrt. Dieses war noch keineswegs frei von Aether, sondern mußte erst einer erneuten Destillation unterworfen werden, bei der man alles, was unter 100° C destillierte, als Aether, alles über 100° C als Konservierungsmittel betrachtete. Diese Trennung ist scharf genug, da zwischen 70° C und 170° C fast nichts überdestillierte. Das Fraktionieren wurde bis 316° C fortgesetzt, mit Hilfe eines Stickstoffthermometers, und die Resultate in Diagrammen aufgezeichnet, wovon die wichtigsten Daten in Tabelle I aufgeführt sind. In der ersten Reihe der Tabelle handelt es sich um einen Eschenpfahl, der ein Jahr lang in der Erde gesteckt hatte. Die dritte bis fünfte Reihe betrifft einen Fichtenpfahl, der nach der Konservierung 14 Jahre lang in leichtem sandigem Boden gesteckt hatte. Es ist dabei bemerkenswert, daß die mittlere Partie, von der Erde ab beginnend, viel mehr Konservierungsmittel und auch mehr von den leichtsiedenden Fraktionen behielt, als die beiden Enden des Pfahles. Leider handelt es sich nicht um Sorten von Kreosot, wie sie heuzutage verwendet werden, aber die heutigen sowohl wie die früheren Muster weisen einen Gehalt von 5 bis 15% an Naphthalin auf. Bei der Untersuchung des im Gebrauch gewesenen Holzes wurde aber kein Naphthalin mehr vorgefunden. Ob dieser Verlust auf Verdunstung oder sonst eine Ursache zurückzuführen ist, bleibt dahingestellt und müßte durch weitere Versuche aufgeklärt werden. Die Spalten 6 bis 11 beziehen sich auf Holz, das man für einige Stunden in geschmolzenes Naphthalin gelegt hatte. Aus den mitgeteilten Zahlen ist zu ersehen, daß die Verdunstung des Naphthalins nicht so schnell vor sich geht, als man immer geglaubt hat. Der Fichtenpfahl in Spalte 6 war nicht gebraucht, aber 14 Jahre lang aufbewahrt. Direkte

[1]) Nach einem Vortrag, gehalten von Collins und Hall vor der Newcastle Section der Society of Chemical Industry; veröffentlicht im Journal der Gesellschaft Nr. 9, Voll XXXIII vom 15. Mai 1914.

Untersuchung der Pfähle zeigte, daß das Naphthalin oberflächlich verdunstet war, aber nur bis zu der Schicht unmittelbar darunter. Der Pfahl von Spalte 7 und 8 war 12 Jahre in schwerem Boden gewesen, der von Spalte 9, 10, 11 in leichter Erde 13 Jahre lang. In allen Fällen ist die Menge von Oelen außer Naphthalin viel zu groß, als daß vorher Naphthalinkristalle vorhanden gewesen sein könnten. Es ist unklar, ob etwa im Verlauf langer Jahre das Naphthalin in den Holzporen oxydieren oder polymerisieren kann. Tabelle II zeigt die Aenderung in der Zusammensetzung des Kreosots nach der Konservierung des Holzes. Die flüchtigeren Fraktionen zeigen das Bestreben, während der Imprägnierung zu entschwinden, namentlich wenn diese nicht unter Druck, sondern in offenen Bottichen vorgenommen wird.

Tabelle I.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Esche	Buche	Fichte Spitze	Fichte Mittelstück	Fichte Bodenstück	Fichte ungebraucht	Sykomore Mittelstück	Sykomore Bodenstück	Sykomore Spitze	Sykomore Mittelstück	Sykomore Spitze
Konservierungsmittel in °/₀ auf 100°/₀ Holz	10,72	15,77	19,85	30,55	17,67	31,66	33,07	32,39	31,05	37,90	34,60
Fraktionen bei °C	Fraktionen in °/₀ auf 100°/₀ des Konservierungsmittels										
100—170°	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
170—205°	0	0	0	5,2	1	0	0	0	0	0	0
205—245°	11,3	14,1	35,8	20	22,2	83	78	86	86	85,1	89,5
245—271°	12,4	11,4	13	15,1	24,2	} 9	} 10	} 7	} 4	} 5,6	} 6.5
271—316°	} 76,3	} 74,5	24,2	24,4	30						
Pech			27	35,3	22,6	8	12	7	10	9,3	4
Naphthalin	0	0	0	0	0	83	78	86	86	85,1	89,5

Tabelle II.

Fraktionen bei °C	Kreosot vor und nach Gebrauch					
	Vor	Nach	Vor	Nach	Vor	Nach
	Offen		Offen		Offen	
	°/₀	°/₀	°/₀	°/₀	°/₀	°/₀
Wasser	0	0	0	0	0	0
100—170°	0	0	0	0	6.5	6,9
170—205°	16,6	15	6	2	15,5	2,2
205—245°	19,3	36	33	33,1	35,5	31,8
245—271°	13,4	15,4	20	17,2	10,6	19,5
271—316°	} 50,7	} 33,6	} 41	} 47,7	24	19,2
Pech					8	7,9
Naphthalin	viel	Spuren	—	—	6	5,5

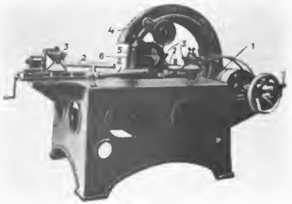
Auf Grund der oben dargelegten und sonstigen Erfahrungen ist zu sagen: Die einzig zuverlässige Methode, um die Menge des Naphthalins im Kreosot zu bestimmen, ist die fraktionierte Destillation mit dem Joungschen Scheibenapparat. — Rohes Naphthalin ist ein ausgezeicnetes Konservierungsmittel für Holz, wird aber so stark absorbiert, daß es sehr teuer ist. Seine Verflüchtigung scheint sich auf die Oberfläche zu beschränken. — Kreosot entweicht vom Bodenende und von der Spitze, hält sich aber in der Mitte, wo ein Bruch am leichtesten zu befürchten ist, ziemlich gut.

Die Technik der Gewinnung und Verarbeitung von Kautschuk auf der IV. Internationalen Kautschuk-Ausstellung in London. (Schluß.)

Von Ingenieur P. Hoffmann in Berlin-Zehlendorf.

Die zur Versteifung und zum Schutze von Gummischläuchen außen um die Schläuche gelegten Drahtwindungen, sogenannte Spiralen, wurden früher in der Regel von Hand hergestellt und über die Schläuche gezogen. Von den heute hierfür benutzten Maschinen befand sich eine auf dem Stande der Firma A. Olier & Cie. in Clermont-Ferrand. Bei dieser Maschine ist eine hohle Welle in zwei auf einem Gestell sitzenden Lagerböcken horizontal gelagert und wird durch einen Riemenantrieb in Umdrehung versetzt. Die Welle trägt an einem Ende eine Scheibe, die nach Art einer Drehbankplanscheibe mit radialen Führungen versehen ist; in diesen sind die Führungsrollen, welche den Draht um den Schlauch leiten und die gleichmäßige Wicklung sichern, verschiebbar, so daß die Stellung der Rollen je nach dem Durchmesser der Schläuche und der gewünschten Steigung geändert werden kann; am Rande der Scheibe ist die Drahtrolle angeordnet. Während die Welle umläuft, wird der zu bewickelnde Schlauch achsial durch die hohle Welle hindurchbewegt, wobei sich der Draht fest um ihn herumlegt.

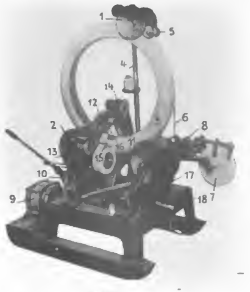
Auf demselben Stande befand sich noch eine Maschine zum Einwickeln von Radreifen, welche in Figur 11 dargestellt ist. Auf dem Maschinentisch 1 sind drei lange Walzen 2 angeordnet, welche den zu bewickelnden Reifen tragen. Dieser wird durch Profilrollen 3 gehalten und in Umdrehung versetzt, von denen zwei fest gelagert sind, während die dritte je nach dem Reifendurchmesser verstellt werden kann. Senkrecht zur



Figur 11.

Tischebene verläuft die kreisförmige Bahn 4 zur Führung der das Wickelband enthaltenden Spule 5. Zum Auflegen oder Entfernen eines Radreifens kann der Teil 6 dieser Bahn abgenommen werden.

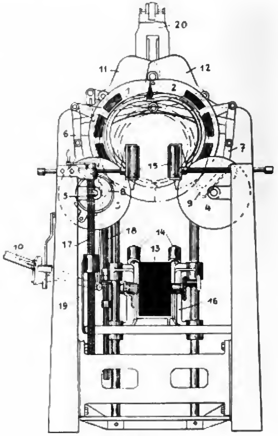
Zu den wenigen betriebsmäßig vorgeführten Maschinen gehört die in Figur 12 abgebildete Reifeneinwickelmaschine der Firma Pierce Wrapping Machine Co. in Chicago. Sie dient dazu, einen Papierstreifen um einen Reifen zu wickeln, der die übliche Verpackung bildet. Ein über der Lauffläche aufgeklebter Streifen verbindet die einzelnen Windungen der Wicklung, so daß diese auch dann noch zusammenhält, wenn einzelne Stellen beschädigt sind. Außerdem ist unter der Wicklung ein Faden angeordnet, so daß durch Zug an dem aus der Wicklung herausragenden Ende die ganze Reifenhülle aufgerissen werden kann. Alle diese zur Herstellung der Verpackung nötigen Arbeiten werden von der Maschine selbsttätig mit so großer Geschwindigkeit ausgeführt, daß ein Reifen in 1/4 Minute völlig fertig eingewickelt ist. Um eine Beschädigung der Einwicklung auch bei dünnem Papier zu verhindern,



Figur 12.

wird der nach außen liegende Papierrand während des Wickelns umgefalzt, so daß die Falzkante den äußeren Rand bildet. Der Reifen befindet sich in der Maschine in aufrechter Stellung zwischen drei tief ausgedrehten Rollen 1, 2, 3. Rolle 1 ist an einer Säule 4 verstellbar und trägt eine Andruckrolle 5 für den Sicherungsstreifen 6, welcher von einer Spule 7 sich abwickelnd durch eine Gummiervorrichtung 8 hindurchgeführt ist. Die Rollen 2, 3 werden angetrieben und versetzen den Reifen in Umlauf. Der Antrieb kann in beliebiger Weise erfolgen, zweckmäßig, wie bei der vorgeführten Maschine, mittels eines Elektromotors 9. Dieser treibt unter Vermittlung eines Rädervorgeleges 10 eine wagrechte Welle, auf der eine an beiden Seiten mit Flanschen versehene Scheibe 11 befestigt ist, die einen ringförmigen Spulenträger 12 trägt. Dieser Träger wird zwischen Rollen 13, 14 gehalten und ist mit einer Spule 15 für den Wickelstreifen und den zur Papierführung dienenden Teilen ausgerüstet. Die Randfalzung wird durch ein Wendeblech 16 erzeugt. Der mit einem aufklappbaren Teil versehene Spulenträger 12 wird von der Scheibe in schnelle Umdrehung versetzt, so daß die Spule 15 den langsam laufenden Reifen umkreist. Die den Reifen treibenden Rollen 2, 3 werden ebenfalls von der Welle der Scheibe 11 unter Vermittlung eines Schneckengetriebes gedreht. Um sie entsprechend der Reifengröße verstellen zu können, sind sie auf drehbaren Lagerböcken 17 angeordnet, auf die Stellspindeln 18 wirken. Der erwähnte Reißfaden befindet sich auf einer Spule, die beispielsweise unterhalb des Reifens seitlich vom Träger 12 gelagert ist, sein Ende wird beim Einsetzen eines Reifens irgendwie an der Wicklung befestigt, so daß der Faden von dem Reifen mitgezogen wird.

Die beschriebene Maschine kann natürlich nur für solche Gegenstände benutzt werden, deren innerer Durch-



Figur 13.

messer größer als der der hindurchzuführenden Papierspule ist. Um nun außer Radreifen auch noch Gegenstände, welche der angegebenen Bedingung nicht entsprechen, z. B. Drahtrollen, bewickeln zu können, hat die Firma Pierce Wrapping Machine Co. bei einer zweiten Maschine den Spulenträger selbst als Papiermagazin ausgebildet. Die Maschine, von der Figur 13 die Vorderansicht zeigt, weist auch sonst noch bemerkenswerte Einzelheiten auf. Das Papiermagazin besteht aus zwei aneinander angelenkten Gehäusen 1, 2, die an den freien Enden durch einen Schnappverschluß verbunden werden können. In der Figur ist das Magazin geöffnet dargestelt, während die Lage des geschlossenen Magazins gestrichelt angegeben ist. Im Magazin befindet sich eine dicke Lage des zickzackförmig gefalteten Wickelstreifens, der von innen abgezogen wird. Dies wird dadurch begünstigt, daß das Papier beim Umlauf des Magazins durch die Fliehkraft gegen die Außenwandung gedrängt wird. Das Magazin läuft auf zwei Rollen 3, 4, die beiderseitig mit Flanschscheiben versehen sind, welche gleichfalls zur Führung des Magazines dienen, indem ihre Ränder genau zu ringförmigen Ansätzen der Gehäuse 1, 2 passen. Unmittelbar neben dem inneren Flansch der Rolle 3 ist eine Verzahnung vorgesehen, in die eine am Magazin befindliche eingreift. Dadurch wird das letztere von der Rolle 3 zwangläufig mitgenommen. Die Welle 5 der Rolle 3 bildet die Hauptwelle der Maschine und wird mittels eines Elektromotors oder durch Riemen angetrieben. Zum Oeffnen des Magazins dienen zwei Hebel 6, 7, die mit

Haken 8, 9 in Oeffnungen der Gehäuse eingreifen. Da hierbei durch den einen Haken der Verschluß der Gehäuse gelöst wird, werden die Gehäuse bei weiterer Bewegung der Hebel geöffnet und gleichzeitig angehoben. Die Bewegung der Hebel erfolgt unter Vermittlung eines Gestänges durch den Handhebel 10, der mit dem Antrieb der Maschine derart in Verbindung steht, daß die Maschine nur dann eingerückt werden kann, wenn das Magazin geschlossen ist. Die Hebel 11, 12 des Gestänges sind als Gewichte ausgebildet, welche das Gestänge so zu bewegen suchen, daß das Magazin geschlossen wird. Die zur Führung und Falzung des Papierstreifens nötigen Einrichtungen sind innerhalb des Magazins angeordnet, ebenso auch eine Spule für den Reißdraht. Der zu bewickelnde Gegenstand ruht auch bei dieser Maschine auf zwei Rollen 13 und wird vorn und hinten durch mehrere Walzen 14, 15, von denen letztere einstellbar sind, gehalten. Die Verstellung der Rollen 13 gemäß dem Reifendurchmesser erfolgt durch gleichzeitiges Auf- oder Abbewegen der Rollen. Zu diesem Zweck sind sie auf einem Schlitten 16 gelagert, welcher mittels einer Schraubenspindel 17 verschoben wird. Die Rollen werden von der Hauptwelle 5 mittels Kegelräder, einer vertikalen Welle 18, eines auf dieser verschiebbaren Kegelrades 19, eines mit diesem kämmenden Kegelrades auf der Welle der einen Rolle und eines Kettentriebs angetrieben. Die Gummiervorrichtung für den aufzuklebenden Verschlußstreifen befindet sich oben auf dem Gestell 20, an diesem sitzt hinten auch die Streifenspule.

Auf die ausgestellten zahlreichen Kautschukwaren mannigfacher Art des Näheren einzugehen, erscheint nicht erforderlich, nur sei erwähnt, daß auf vielen Ständen Kautschukfußbodenbelag und zwar Teppiche sowohl wie Fliesen in ausgezeichneten Ausführungen zu sehen war, die auch verwöhntem Geschmack genügen konnten. Daß ein solcher Fußbodenbelag für die verschiedensten Zwecke Anwendung finden kann, und daß man sich bemüht, ihn überall einzuführen, bewies ein Tennisplatz, der von der Firma Layland and Birmingham Rubber Co. Ltd. mit grünen Kautschukplatten belegt war. Die Feldeinteilung des Spielplatzes wurde durch eingelegte weiße Kautschukstreifen erhalten. Auf diesem Platze wurde während der Ausstellung häufig gespielt.

Vielfach bewundert wurde endlich das von der North British Rubber Co. in Edinburg ausgestellte sogenannte Kautschukzimmer. In diesem war alles, was nur in Frage kommen konnte, aus Kautschuk hergestellt. Die Möbel bestanden aus Hartkautschuk, als Möbelstoffe und Wandbespannung dienten gummierte Stoffe, ein Kautschukteppich und Bilderrahmen aus Hartkautschuk waren ebenfalls vorhanden. Wenn noch andere organische Kunststoffe benutzt worden wären, hätte man auf andere Stoffe überhaupt verzichten können.

Verfahren zur Herstellung von Films.

Zusammengestellt von Dr. S. Halen.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
Dr. Gustav Bonwitt in Berlin	D. R.-Patent Nr. 237 151 (16. VII. 08.)	Auf endlose Bänder gegossene Azetylzelluloselösungen werden mit Fällungsflüssigkeiten in Berührung gebracht = kontinuierliche Herstellung von Films.
Dr. E. Brandenberger in Thaon (Vogesen)	D. R.-Patent Nr. 237 152 (3. VII. 09.), franz. Patent Nr. 434 104	Das aus Viskoselösung oder anderer Zelluloselösung in dünner Schicht mittels Fällbäder erzeugte Häutchen wird innerhalb des Fällbades und der sich anschließenden Bäder, soweit daselbst das Häutchen für eine freie Bewegung noch keine ausreichende Festigkeit besitzt, jeweils über mehrere derart angeordnet, verhältnismäßig eng zusammenliegende Rollen geleitet, daß es sich abwechselnd mit der einen oder anderen Seite an eine Walze anlegt und so ein gleichmäßiges und allseitiges Bespülen des Häutchens mit der Flüssigkeit stattfindet = Herstellung von Zellulosehäutchen von beliebiger Länge.
Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 255 704 (13. IX. 11.)	Den Lösungen aus Azetylzellulose werden kurz vor ihrer Verarbeitung auf Films, Tülle oder dgl. mit oder ohne Beimischung von Füllstoffen (Kollodiumwolle) Salze (Chlorzink) zugesetzt, deren Menge 15 % der in Lösung befindlichen Azetylzellulose übersteigt. Die so hergestellten Produkte werden lange Zeit hindurch mäßiger Temperatur zwecks langsamer Verdunstung der Essigsäure ausgesetzt und erst dann mit Wasser oder anderen Auswaschbädern in Berührung gebracht = Herstellung nicht brüchig werdender Films, Tülle usw.
Dr. Waldemar Merckens in Mülhausen i. E. und Haigasun B. Manissadjian in Basel	Oesterr. Patent Nr. 53 109	Gemischte Zelluloseester werden mit den Estern oder Thioestern der Phenole, Kresole oder Naphthole oder deren Substitutionsprodukten in bekannter Weise auf Films verarbeitet.
Dr. Leon Lilienfeld in Wien	Oesterr. Patent Nr. 55 527	Schichten, Massen oder Fäden aus Zellulose bezw. Nitrozellulose, Azetylzellulose, Viskose usw. werden weich bezw. geschmeidig u. elastisch gemacht durch einen Zusatz der in Wasser unlöslichen, in Lösungsmitteln für Fette oder Fettsäuren löslichen, in den Ammonium- oder Alkaliverbindungen der Fettsulfosäuren (Türkischrotölen, Türkonölen usw.) enthaltenen Fettsäuren bezw. Fettsäuregemische.
James Hamilton in New-York	Oesterr. Patent Nr. 56 071	(Gelöste) Harze, Peche oder dgl. Substanzen werden zwecks Herstellung von Films von ihrem Gehalt an natürlichen Fettstoffen, etwa durch Verseifung, befreit und event. nach Zusatz eines Oeles auf nicht adhäsierende Flächen aufgegossen.
Dr. Arthur Eichengrün in Berlin	Oesterr. Patent Nr. 57 984	Lösungen von Azetylzellulose mit oder ohne Zusatz eines weichmachenden Stoffes werden auf Flächen oder Bahnen von biegsamen Stoffen aufgetragen, auf denen die Azetatschicht nach dem Trocknen nicht haftet und die eine glän-

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
		zende, matte oder gemusterte Oberfläche besitzen = Herstellung glänzender, matter oder gemusterter Schichten.
Dr. Jakob Edwin Brandenberger in Thaon (Vogesen)	Oesterr. Patent Nr. 58 375	Um die unter Verwendung eines gewöhnlichen Aufgabetrichters erzeugten Zellulosefilms in die Abziehvorrichtung sicher überzuführen, wird vor dem Anfüllen des Trichters mit der flüchtigen Zellulosesubstanz in den Schlitz desselben ein Gewebestück oder dgl. eingesetzt, das auch gleichzeitig in die Organe der Abziehvorrichtung eingreift, so daß die aus dem Trichterschlitz heraustretende Zelluloselösung durch Gerinnen an dem Gewebe haften bleibt.
Carl Mijnssen in Wilmersdorf bei Berlin	Schweiz. Patent Nr. 51 839	Man bildet einen Film aus mindestens einer harten, spröden Schicht aus Azetylzellulose und mindestens einer weicheren, dehnbaren und biegsamen Schicht.
Compagnie Générale de Phonographes, Cinématographes et Appareils de Précision	Schweiz. Patent Nr. 61 929	Zur Herstellung der Films wird eine Lösung von Azetylzellulose in einem Aetheroxyd des Glyzerins verwendet.
Jules Bourgois, Emil Nienvlarts u. Ch. de Clercq	Franz. Patent Nr. 434 602	Films oder dgl. aus Chardonnetseide (künstl. Seide) werden durch ein Petroleumbad geführt und rasch getrocknet = Undurchlässigmachen von Films.
David Aitken Young und Joseph Minuto	Franz. Patent Nr. 436 900	Man löst Azetylzellulose, die in einer Natriumbiboratlösung zerkleinert worden ist, in einer mit Alkohol und Petroleum versetzten Tetrachloräthanlösung = Herstellung nichtbrennbarer Films.
Paul Alfred Cattaert	Franz. Patent Nr. 441 146	Die zur Herstellung der Films angewendete Zellulosemasse wird in ein inniges Gemisch von Zellulose und Zelluloseester übergeführt mit Hilfe einer Benzin-Essigsäureanhydridlösung oder Azetylchlorid nach Zusatz von Schwefelsäure und des betreffenden Zelluloseesters.
Benno Borzykowski	Franz. Patent Nr. 454 692	Vorrichtung zur Herstellung von Films, bei der das endlose Aufnahmeband in einem völlig geschlossenen Gehäuse untergebracht ist.
Société Balland & Cie.	Franz. Patent Nr. 457 925	Man läßt den Films zwecks Lackierung durch Lösungen von Zelluloseazetat oder eines anderen Zelluloseesters in Azeton, Alkohol usw. hindurchgehen = Herstellung nichtbrennbarer Films.

Referate.

E. Knövenagel, Ueber Azetylzellulosen (Zeitschrift ang. Chem.). Autor behandelt speziell das Gebiet der sog. leichtlöslichen oder azetonlöslichen Azetylzellulosen; dieselben sind stets löslich in Azeton, während die Löslichkeit in Essigester, 75 prozentigem Alkohol, Gemengen von Chloroform und Alkohol, Benzol und Alkohol stark wechselt. Diese sog. leichtlöslichen Azetylzellulosen sind grundverschieden von den schwer löslichen (azetonunlöslichen) Azetylzellulosen, zu denen sie sich ungefähr so verhalten wie die Kollodiumwollen zu den Schießbaumwollen. — Die Azetylzellulosen werden aus Zellulose (bes. Baumwollzellulose) und Essigsäureanhydrid bei Zusatz von Katalysatoren (Schwefelsäure und analoge starke Säuren, Neutralsalze und saure Salze starker Säuren) hergestellt. Durch den Katalysator wird der Azetylierungsvorgang bei höheren oder niedrigeren Temperaturen mehr oder weniger beschleunigt, ferner ruft der Katalysator [bes. H_2SO_4 bei Gegenwart von $(C_2H_3O)_2O$] eine azetolytische Aufspaltung des Zellulosemoleküls hervor, bestehend in einer Anlagerung von Essigsäureanhydrid an ätherartige Bindungen im Zellulosemolekül, wodurch die Zellulose allmählich abgebaut wird, schließlich sogar bis zu Zellobiose-oktazetat und zu Dextrose-pentazetat; dieser azetolytische Abbau der Zellulose erfolgt leichter als ihre hydrolytische Aufspaltung. Azetolyse und Hydrolyse sind nicht ohne weiteres gleichartige Prozesse der Aufspaltung des Zellulosemoleküls, sondern führen auf verschiedenartigen Wegen über Zwischenprodukte, die bei beiden Reaktionsarten nicht miteinander identisch sind, erst am Schlusse des Abbaues zu den gleichen Endprodukten, den Zuckern oder deren Azetaten. — Will man Zelluloseazetate herstellen, die sich von wenig abgebauten Zellulosen ableiten, so muß man milde wirkende Katalysatoren verwenden an Stelle der stark azetolytisch wirkenden Schwefelsäure. Bei richtiger Auswahl der Azetylierungsbedingungen ist es möglich, weitgehend ungebrochene Azetylzellulosen herzustellen, die man als Tri-, Hexa- oder Dodeka-Azetate bezeichnet, je nachdem man für das Zellulose-Molekül die Formel C_6, C_{12} oder C_{24} zugrunde legt. Diese, den Schießbaumwollen analogen Azetate sind wegen ihrer Schwerlöslichkeit in der Technik wenig verwendbar. Seit etwa 20 Jahren bemüht man sich (zuerst Croß und Bevan) besser lösliche, den Kollodiumwollen analoge Azetylzellulosen herzustellen. Nach dem direkten Azetylierungsverfahren, in Gegenwart von überschüssigem Essigsäureanhydrid, gewonnene leichtlösliche Produkte haben sich in der Technik nicht bewährt. Man hat deshalb zur Darstellung azetonlöslicher Azetylzellulosen Hydrolyse und teilweise Verseifung, die in Gegenwart von Essigsäureanhydrid während der Azetylierung ausgeschlossen sind, nachträglich bei fertiger Azetylzellulose zu erzielen gesucht und tatsächlich auch erreicht, dadurch, daß man stark hydrolytisch wirkende Mittel, insbesondere Schwefelsäure in Gegenwart von Wasser, auf fertige, ursprünglich azetonunlösliche Azetylzellulose entweder in wäßriger Suspension oder in primärer Azetylierungslösung teils bei Zimmertemperatur, teils bei etwas erhöhten Temperaturen zur Einwirkung brachte. Hydrolyse und Verseifung bringen bei diesen Verfahren Azetonlöslichkeit zustande.

Autor hat gemeinschaftlich mit K. v. Martius noch einen andern Weg gefunden, wonach ursprünglich azetonunlösliche Azetylzellulosen in azetonlösliche, essigester- usw. lösliche Formen übergehen können. Es zeigte sich, daß beim Erhitzen von azetonunlöslichen Azetylzellulosen mit Essigester oder Benzol, Azeton, Alkohol, Amylalkohol, Aethylenbromid, Azetylentetrachlorid, Zyklohexanon usw. leichtlösliche Azetylzellulosen gebildet werden, wenn schwer lösliche Azetylzellulosen in diesen Stoffen oder ihren Gemengen entweder in Druckgefäßen oder in offenen Gefäßen auf Temperaturen über 100° in völliger Abwesenheit von Wasser und ohne Gegenwart eines Katalysators erhitzt werden. — Gleichzeitig beobachtete Autor mit H. Dieterich, daß diese Prozesse durch geeignete Katalysatoren beschleunigt werden können, daß man aber stark verseifende Wirkungen vermeiden muß, wenn die hier vorliegenden typischen Veränderungen, durch mehr oder weniger starkes Erwärmen der Azetylzellulose, vor sich gehen sollen. Als Umwandlungsbeschleuniger haben sich neutrale und saure Salze als brauchbar erwiesen, soweit nicht schon die Wahl der Lösungsmittel ohne den Katalysator eine gewisse Beschleunigung ausübt. Die Gegenwart von Wasser ist bei diesen Umwandlungen nicht erforderlich; wird das Wasser aber ganz ausgeschlossen, so werden die Prozesse erheblich verzögert. Will man die Umlagerung in primären Azetylierungslösungen vornehmen, die überschüssiges Essigsäureanhydrid enthalten, so muß letzteres zuvor durch Wasser rasch und vollständig beseitigt werden, damit keine azetolytischen Prozesse, die auch hier schädlich sind, stattfinden.

Versuche von Knövenagel und H. Dieterich werden mitgeteilt; hiebei wurde azetonunlösliche Triazetylzellulose zur Umwandlung in azetonlösliche Produkte in Thermostaten auf 54,7° erhitzt unter Zusatz von a) äthylschwefelsaurem Natrium; b) Methylaminbisulfat; c) o-Toluidinbisulfat. Von Zeit zu Zeit wurden Proben genommen, von denen die Löslichkeit, die Azetylzahlen und die Kupferzahlen bestimmt wurden. Von kleineren Mengen wurde die Viskosität in Durchflußzeiten bestimmt. Die Azetylbestimmung wurde auf Grund

der Beobachtung ausgeführt, daß Azetylzellulose in stark gequollenem Zustande durch verd. Alkalien in der Kälte rasch und vollständig verseift wird, ohne daß bei den angewandten niedrigen Temperaturen auch die Zellulose selbst zur Säurebildung Anlaß gibt. Die Kupferzahlen wurden in der verseiften Azetylzellulose durch halbstündiges Sieden mit Fehlingscher Lösung ermittelt. — Die Untersuchung hat ergeben, daß die Azetylzahl der Azetylzellulose beim Eintreten der Azetonlöslichkeit, selbst bei Anwendung von Bisulfaten in Gegenwart von Wasser, noch kaum (oder höchstens um 1 pCt.) heruntergegangen ist. Daß ferner die Kupferzahl der azetonlöslich gewordenen Azetylzellulose nicht höher, sondern eher niedriger ist als sie für die Ausgangs-Triazetylzellulose in der Regel gefunden wird (ungefähr 6,3). — Im späteren Verlauf der Reaktion erst findet (durch geringe Mengen Wasser) bei höheren Temperaturen nach längeren Erhitzungszeiten ganz allmähliche Verseifung, aber stets ohne hydrolytischen Abbau des Zellulosemoleküls statt. Bei etwa 30 pCt. Azetylgehalt tritt in allen drei Fällen schließlich Gelatinierung ein, die Autor als Verseifungsgelatinierung bezeichnet, zum Unterschied von ohne Verseifung verlaufenden Kondensationsgelatinierungen.

Bisulfate haben also keine verseifende oder hydrolytisch abbauende Wirkung, noch weniger Neutralsalze, wie Versuche (mit Zutavern) ergaben. — Durch die Untersuchungen ist mit Sicherheit festgestellt, daß auch ohne Verseifung und ohne Hydrolyse azetonlösliche Azetylzellulosen darstellbar sind, lediglich durch erhöhte Temperaturen, die durch Katalyse herabgesetzt werden können. Es hat sich gezeigt, daß die so bereiteten Azetylzellulosen wertvollere Eigenschaften besitzen als die auf anderem Wege dargestellten. -s.

Bücher-Besprechungen.

Die angewandte Chemie in der Luftfahrt von Dr. Géza Austerweil. Mit 92 Textabbildungen. — Verlag von R. Oldenbourg in München und Berlin. 1914. — Preis geb. M. 6.—.

Vorliegendes Buch, als Band XVI der von Hauptmann Neumann herausgegebenen Sammlung: „Luftfahrzeugbau und -Führung" erschienen, zerfällt in zwei Teile: Aëronautik und Aviatik. Im ersten Teile werden nach einem geschichtlichen Ueberblick die Baumaterialien der Luftschiffhüllen besprochen, dann die Impermeabilisierung der Stoffe, sowie die Mittel zur Erreichung dieses Zweckes, die Leinöllacke für Ballons, Prüfung eines Ballonstoffes u. a. Der zweite Teil (Aviatik) behandelt wasserdichte und feuersichere Stoffe, Einfluß der Webung und des Appreta, gummierte und geleimte Stoffe, Emaillitierung, unsichtbare Flugzeuge usw. usw.

Es ist sicher ein sehr zeitgemäßes Unternehmen, den Einfluß moderner chemischer Forschung auf die Schaffung des heutigen Konstruktionsmaterials unserer Flugzeuge und Luftschiffe zu schildern und füllt das Buch eine Lücke in der Literatur aus. Daß Verfasser über sehr viel eigene praktische Erfahrung verfügt, macht die Arbeit besonders wertvoll. -s.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch. (Patentklasse 8).

Britisches Patent Nr. 22644/1913. Peter Petersen Damgaard in Frederiksberg b. Kopenhagen. Verfahren zur Herstellung von horn- oder lederartigen Stoffen aus Leder oder Lederabfällen. Die zerkleinerten Lederabfälle werden mit Alkali von der Gerbsäure befreit und das überschüssige Alkali mit Wasser abgewaschen; dann werden wenige Prozent Leim und Essigsäure zugesetzt. Schließlich wird die erhaltene Masse geformt und mit einem Härtemittel (Formaldehyd) behandelt. K.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-Patent Nr. 278104 vom 7. VI. 1911. Arthur Heinemann in London. Verfahren zur Darstellung von Isopren. Das Verfahren besteht darin, daß Terpentinöldämpfe durch Ueberleiten über fein verteiltes Kupfer oder Silber in der Hitze depolymerisiert werden. Diese Metalle erfüllen nicht allein den Zweck der gleichmäßigen Wärmeleitung, sondern haben den großen Vorteil, als Katalysatoren zu wirken. Dadurch wird erzielt, daß die Herstellung des Isoprens bei einer niedrigeren Temperatur erfolgt als es bei Eisen möglich ist. Das angewandte Kupfer oder Silber kann entweder in fein verteiltem Zustande wie die gewöhnlichen Katalysatoren angewandt werden oder es kann ohne weiteres die Substanz bilden, aus welcher das Polymerisationsrohr oder -gefäß hergestellt ist. Die Dämpfe des Terpentinöls werden bei der niedrigsten Temperatur entsprechend dem angewandten Metall durch oder über das Metall geschickt. Diese Temperatur ist, wenn eine genügende Oberfläche den Dämpfen zur Verfügung steht, bei der Anwendung von Kupfer ungefähr 480° und von Silber 450°. Gute Ergebnisse werden erreicht, wenn z. B. das Zersetzungsrohr aus Kupfer oder Silber 4 m lang ist, einen Innendurchmesser von 6 mm hat und in Form einer Spirale von etwa 3/4 m Länge eng zusammengewunden ist. Die Destillationsgeschwindigkeit beträgt ungefähr 2 l Terpentinöl in der Stunde. Im Falle der Anwendung eines mit Kupfer oder Silber ausgekleideten Kastens oder eines zylindrischen Gefäßes von ungefähr 50 cm Höhe und 30 cm Durchmesser mit 12 durchlöcherten Scheiben aus Kupfer oder Silber ist die Destillationsgeschwindigkeit etwa 3 l in der Stunde. Bei einmaliger Depolymerisation des Terpentinöls beträgt die Ausbeute an Isopren etwa 25 pCt., sie kann bei wiederholter Depolymerisation auf 40—50 pCt gebracht werden. S.

Britisches Patent Nr. 6035 vom Jahre 1913. Dr. Leon Lilienfeld in Wien. Verfahren zur Herstellung von Aethern der Zellulose und ihrer Umwandlungsprodukte. Die Erfindung betrifft die Herstellung von Zelluloseäthern, d. h. von Verbindungen der Zellulose, Oxyzellulose oder des Zellulosehydrats mit Alkoholen, in denen eine oder mehrere Hydroxylwasserstoffatome durch Alkoholradikale ersetzt sind. Diese bisher unbekannten Verbindungen unterscheiden sich voneinander je nach der Natur und Menge der vorhandenen Alkoholradikale, sie haben einen hohen Grad von Beständigkeit und Neutralität, ferner zeigen sie günstige Löslichkeitsverhältnisse und wertvolle physikalische Eigenschaften. Das Verfahren zu ihrer Herstellung besteht darin, daß man auf Zellulose oder ihre Umwandlungsprodukte Ester anorganischer Säuren in Gegenwart basischer Stoffe einwirken läßt, die mit der Zellulose verbunden sein können. Als Ausgangsstoffe können dienen: gebleichte oder ungebleichte Zellulose in jeder Form, zellulosehaltige Pflanzen, Zellulosehydrat, Hydralzellulose, Azidzellulose, Sulfohydrozellulose, kolloidale Zellulose, Oxyzellulose, Zellozin und dergl., die Einwirkungsprodukte von Persalzen und anderen Oxydationsmitteln, ferner von Kupferoxyd- oder -oxydulammoniak, von Ozon, Zinkhaloiden, organischen oder anorganischen Säuren auf Zellulose, ferner organische oder anorganische einfache oder gemischte Zelluloseester, künstliche Seiden und Abfälle davon. Diese Stoffe werden mit Haloidestern, Schwefelsäureestern und anderen geeigneten anorganischen Estern behandelt. Es werden z. B. 3750 Teile roher Viskose, die etwa 500 Gewichtsteile Zellulose und 130—200 Gewichtsteile Aetznatron enthalten, mit 3750 Gewichtsteilen Wasser verdünnt und unter Umrühren bis zur vollständigen Koagulierung erhitzt. Die kleine Stücke darstellende koagulierte Masse wird gründlich gewaschen, gemahlen, auf 5000 Gewichtsteile abgepreßt und in 1000 Gewichtsteilen Natronlauge von 50 pCt. aufgelöst. Die Lösung wird filtriert. 1200 Gewichtsteile der Lösung, die 100 Gewichtsteile Zellulose oder Zellulosehydrat und 100 Gewichtsteile Aetznatron enthält, werden mit 100 bis 400 Gewichtsteilen Natronlauge von 30 pCt. gemischt, gut durchgerührt und gelinde erwärmt. Dazu setzt man dann 200 Gewichtsteile Diäthylsulfat in kleinen Mengen, die Mischung wird weiter erhitzt. Die trübe Reaktionsmasse wird mit heißem Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, der gebildete Aether scheidet sich aus. Er wird auf einem Heißwassertrichter abfiltriert und mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen. Er wird dann im Vakuum, in der Hitze oder an der Luft getrocknet, u. U. nach vorhergehender Behandlung mit Alkohol oder Alkohol und Aether. Er kann auch zunächst durch Lösen in kaltem Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt werden. Er ist eine weiße, pulverige oder flockige Masse, die sich leicht in kaltem Wasser, Ameisensäure, kalter oder heisser Essigsäure und wäßrigem Pyridin löst, aber unlöslich ist in Alkohol und heißem Wasser. S.

Britisches Patent Nr. 9067 vom Jahre 1913. Courtaulds Limited in London und James Clayton in Warwick. Verbesserungen an Apparaten zum Bleichen, Färben, Waschen und sonstigen Behandeln von Garn- oder Seidensträngen mit Flüssigkeiten. Die Strähne sind auf Trägern angeordnet, die auf Schienen laufen und so bewegt werden, daß sie gehoben und in einer Richtung verschoben und danach gesenkt und in ihre vorherige Stellung zurückgeführt werden und nach und nach durch den ganzen Apparat hindurchgehen. Dabei werden die Träger für die Strähne gedreht. Sämtliche Bewegungsorgane sind in Kammern eingeschlossen, um sie vor der Berührung mit angreifenden Flüssigkeiten zu bewahren. Um diesen Zweck noch vollkommener zu erreichen, wird in die Kammern, die die Bewegungsorgane schützen, eine unter Druck stehende Flüssigkeit, z. B. Druckluft, eingeleitet, sie tritt an den Stellen aus, an denen die bewegenden Teile durch die Kammerwände hindurchgehen und verhindern so, daß dort sich schädliche Flüssigkeit ansammeln kann. Die durch den Apparat hindurchgehenden Träger werden erst in einer Richtung und dann in der entgegengesetzten Richtung in Umdrehung versetzt. Während des Durchgehens der Träger durch den Apparat wird Flüssigkeit, bei Kunstseide z. B. Entschweflungs-, Wasch- oder Bleichflüssigkeit, aus einem oberhalb angeordneten Troge über die Strähne gegeben und unterhalb in einem Troge aufgefangen. S.

Britisches Patent Nr. 1446/1914. François Debove in Ville d'Avray (Frankreich) und Emile Marinx in Ostende (Belgien). Verfahren zum Weißfärben von Kork. Der Kork wird in ein Talk oder Stärke enthaltendes Gefäß eingebracht und der Ueberschuß der weißen Substanz von dem Kork entfernt. K.

Britisches Patent Nr. 4668/1913. Max Leger in Nürnberg. Verfahren zum Töten schädlicher Organismen im Holz. Das Holz wird mit einer Lösung von Alkalizinkat und Aluminat imprägniert. K.

Britisches Patent Nr. 7324/1913. Paul Gerhard Müller in Berlin-Friedenau. Verfahren zur Herstellung eines Binde- oder Ueberzugsmittels aus Sulfitablaugen. Man mischt Sulfitablauge mit Schwefelkohlenstoff. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1 092 512. Jonas W. Aylsworth (Condensite Company of America) in East Orange (New Jersey). Verfahren zum Zerkleinern von Phenolkondensationsprodukten. Das harte, unschmelzbare Phenol-(Formaldehyd-) Kondensationsprodukt wird in folgender Weise in zerkleinertem Zustande hergestellt. In einem überschüssigen Lösungsmittel wird eine Methylen enthaltende Substanz gelöst und in Gegenwart einer damit reagierenden Substanz so hoch erhitzt, daß das unlösliche Produkt entsteht, wobei man ein Entweichen des Lösungsmittels verhindert. Dann wird letzteres abgezogen und das erhaltene poröse Produkt zerkleinert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1 098 357. James S. Skinner in Philadelphia (Philadelphia Storages Battery Company in Philadelphia). Verfahren zur Behandlung von Holz für die Scheidewände in Akkumulatoren. Man taucht das Holz in eine wäßrige, 15—100° C. zeigende Lösung von Natriumsulfid, wäscht es alsdann und trocknet es unter Druck. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

D. R.-P. Nr. 278717 vom 15. VIII. 1913. Dipl.-Ing. Wilhelm Golombek in Spandau. Verfahren zur Herstellung imprägnierter Stoffe. Es ist gefunden worden, daß man auch wirklichen regenerierten Kautschuk allein oder in Verbindung mit Rohkautschuk als Imprägnierungsmittel bei der Herstellung imprägnierter Stoffe aller Art, wie Gewebe, Filz, Fries, Papier oder dergl. verwenden kann, wenn man nicht fertigen regenerierten Kautschuk, sondern Emulsionen aus Kautschuk, Kautschuklösungsmittel und Wasser verwendet, die bei der Regeneration des Kautschuks nach gewissen Löseverfahren (vergl. Alexander, Chemiker-Zeitung, 34. Jahrgang 1910, S. 800) beim Abtreiben des Lösungsmittels durch Wasserdampf als Zwischenprodukt entstehen. Verwendet man Emulsionen, die nur Kautschukregenerat aber keinen Rohkautschuk enthalten, so bietet die Anwendung dieses Verfahrens außer der weit größeren Billigkeit des Imprägnierungsmaterials noch den wesentlichen Vorteil, daß die bestrichenen Stoffe nur getrocknet, aber nicht von neuem vulkanisiert zu werden brauchen. Es werden dadurch auch die Unannehmlichkeiten und gesundheitsschädigenden Nebenwirkungen ausgeschaltet, welche die meist in Anwendung kommende Kaltvulkanisation mittels Schwefelchlorür-Schwefelkohlenstofflösungen im Gefolge hat. Im übrigen wird bei der Herstellung der imprägnierten Stoffe in der üblichen Weise verfahren. Die nach vorliegendem Verfahren hergestellten Stoffe sind je nach der Wahl des Stoffes für die allerverschiedensten Anwendungszwecke geeignet, beispielsweise für wasserdichte Mäntel und Zeltbahnen, für Einlagen von Schläuchen, Automobilmäntel und andere Gummiwaren usw. K.

D. R.-P. Nr. 278866 vom 24. XI. 1911. Eduard Siefert-Schwab in Neunkirchen, N.-Oesterr. Verfahren zur Herstellung einer für Appreturzwecke geeigneten dickflüssigen Lösung aus indischem Tragant. Es hat sich gezeigt, daß das Dünnerwerden des bereits gelösten Gummis ganz oder zum größten Teile verhindert wird, wenn man dem Wasser, welches zur Lösung dient, Alkalien, alkalische Erden oder solche Substanzen, die wie diese wirken können (Karbonate) zusetzt. Die Maximalwirkung wird dann erreicht, wenn der Zusatz in solchen Mengen erfolgt, daß das Endprodukt gerade neutral ist; doch genügen auch geringere Mengen, um die weitere Verdünnung bedeutend hintanzuhalten. Diese verdickende Wirkung der Alkalien auf indischen Tragant, auf der die Erfindung beruht, hat nichts zu tun mit der bekannten Lösungswirkung der Alkalien auf die unlöslichen Bestandteile des echten Tragant (der in jeder Hinsicht von dem indischen verschieden ist) und der nur schwach saure Reaktion zeigenden Gummisorten. Der indische Tragant, auf den sich das neue Verfahren hauptsächlich bezieht, unterscheidet sich streng von dem echten Tragant und von den anderen Gummisorten. Letztere zeigen alle die bekannte Phloroglucinreaktion (Rotfärbung beim Kochen mit Salzsäure und Phloroglucin), welche nur beim indischen Tragant ausbleibt. Dies läßt sofort auf eine wesentlich andere chemische Konstitution schließen. Während ferner der echte Tragant Stärkekörner enthält, fehlen diese beim indischen Tragant. Der indische Tragant zeichnet sich ferner gegenüber allen anderen Gummi- und Tragantsorten durch seine hohe Azidität aus. Beispiel I. 1 kg Aetznatron wird in 100 l gelöst, darin 10 kg zerkleinerter indischer Tragant quellen gelassen und hierauf im offenen Kessel oder im Autoklaven bis zur Lösung gekocht. Beispiel II. Das Aetznatron wird durch ein 1 kg Kreide ersetzt und im übrigen nach Beispiel I vorgegangen. K.

D. R.-Patent Nr. 278 427 vom 5. XI. 1913. Frieda Bramberger in Charlottenburg. Bindemittel zum Befestigen von Borten, Besätzen und dergl. auf Kleiderstoffen. Es ist bereits bekannt, Klebstoffstreifen zum Befestigen von Borten und Besätzen auf Kleiderstoffen in der Weise zu verwenden, daß man einen passend geschnittenen Streifen zwischen Stoff und Borte usw. legt und die Stelle darauf heiß bügelt. Dieses bekannte Verfahren wird dadurch erheblich verbessert, daß man zwecks festen gegenseitigen Anhaftens der Stoffe Guttaperchapapier auf einer Seite mit einer Klebemasse aus in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Kautschuk versieht. Um ein Verziehen und Schrumpfen des Guttaperchapapiers zu vermeiden, wird vor dem Auftragen der Klebmasse die Guttapercha zunächst mit einem Gemenge von Chloroform und Glyzerin überzogen; nach oberflächlichem Verdunsten der Flüssigkeit erfolgt das Aufstreichen des Klebstoffes, worauf schließlich ein Aufstrich von Terpentinöl gemacht wird, um das Ankleben des als Schutz auf die Guttapercha aufgelegten Wachspapiers zu verhindern. Das so präparierte Guttaperchapapier wird, in Streifen beliebiger Länge und Breite geschnitten, gerollt und in Blechbüchsen verpackt in den Handel gebracht. K.

D. R.-Patent Nr. 278 110 vom 22. V. 1912 (Unionspriorität vom 22. V. 1911). Moritz Fischel in Wien. Verfahren zur Behandlung von ungegerbtem Leimleder (Hautmaterial) für die Leimgewinnung. Das Verfahren gründet sich auf die Beobachtung, daß an der folgenschweren Verhärtung, welche bei einem zwecks Entfernung der Haare mit Kalkmilch behandelten Hautmaterial in der Sommerszeit auftritt, der Umstand Schuld trägt, daß die an dem Leimleder haftende Kalkmilch in der warmen Jahreszeit durch die in der Luft vorhandene Kohlensäure in kohlensauren Kalk umgewandelt wird; letzterer ist aber im Wasser unlöslich und kann daher durch noch soviel Waschen mit Wasser nicht aus den Häuten entfernt werden. Die Poren der Häute bleiben verschlossen, und die für die Aescherung des Leimleders bestimmte Kalkbrühe kann in dieses nicht eindringen. Hierdurch wird die erstrebte vollkommene Vorbereitung für die Leimfabrikation verhindert. Um nun diese so großen Schaden bringende Verhärtung zu verhüten, müssen vor allem die bereits von kohlensaurem Kalk verschlossenen Poren der Haut noch vor der Behandlung mit der für die Aescherung bestimmten Kalkbrühe geöffnet werden. Dies wird erreicht, indem man das Leimleder (Hautmaterial) in eine schwache Lösung von Salzsäure einbringt, und zwar bis zur Uebersättigung bezw. Umsetzung des vorhandenen Kalkes. Dadurch wird der kohlensaure Kalk wasserlöslicher in Chlorkalzium umgewandelt, wobei die Poren der Haut wieder vollständig geöffnet werden und gleichzeitig eine gute Aufschwellung der Haut erreicht wird. Die für die Aescherung bestimmte Kalkmilch kann nun in die Haut leicht eindringen und bewirkt, daß die Aescherung des Materiales schon in 14 bis 20 Tagen besser erreicht wird, als ohne Oeffnung der Poren in acht Wochen. Um die Verhärtung zu verhindern, kann im Sinne der oben beschriebenen Behandlungsweise an Stelle der Salzsäure auch Phosphorsäure oder auch Ameisensäure oder irgendeine wasserlösliche Verbindungen des Kalkes zurücklassende Säure verwendet werden. Man kann auch sehr verdünnte Schwefelsäure anwenden, trotzdem sie keine ganz wasserlöslichen Salze zurückläßt, doch gebührt wohl der Salzsäure der Vorrang. K.

D. R.-Patent Nr. 278 667 vom 27. IV. 1913. Ludwig Trommar in Berlin-Steglitz. Verfahren zur Herstellung transparenter Gegenstände aus Gelatinemassen. Nach den Feststellungen des Erfinders zeigen die nach bekannten Verfahren hergestellten Gelatinemassen den Uebelstand, sich beim Eintrocknen zu werfen. Die aus solchen Massen hergestellten Gegenstände verziehen sich daher nach kurzer Zeit und geben die Konturen der Form nicht scharf wieder. Dieser Nachteil wird beseitigt, wenn man die Gelatinelösung mit Auflösungen von doppelchromsaurem Kalium, Bittersalz, schwefelsaurem Kalium, Borax und Kochsalz in Wasser versetzt, die Lösung nach Zusatz von Farbstoffen eindickt, bis die zum Eingießen in Formen gewünschte Konsistenz erzielt ist. Wie festgestellt wurde, ist zur Erzielung des erwähnten Effektes die Innehaltung ganz bestimmter Mischungsverhältnisse erforderlich. Beispiel: 100 Teile Gelatine werden in Wasser gelöst und mit einer Auflösung von 1 bis 3 Teilen doppelchromsaurem Kalium, 2 bis 4 Teilen Bittersalz, 2 bis 4 Teilen schwefelsaurem Kalium, 3 bis 4 Teilen Borax und 3 bis 4 Teilen Kochsalz in Wasser versetzt. Hierzu mischt man die gewünschte Farbe und dickt die Lösung unter Rühren so weit ein, bis sie die zum Gießen erforderliche Konsistenz erlangt hat. Die gegossenen Gegenstände werden dann mit den bekannten Härtemitteln behandelt oder mit einem geeigneten Lacküberzug versehen. Es ist schon bekannt, den Gelatinemassen, die durch Guß auf Formlänge verarbeitet werden sollen, Alaun, schwefelsaures Kalium, Kaliumkarbonat und andere Salze zuzusetzen. Wie oben schon erwähnt, sind aber diese bekannten Massen für Gußzwecke nicht brauchbar. K.

D. R.-Patent Nr. 277 643 vom 6. VI. 1913. Friedrich Binder in Wien. Verfahren zur Herstellung einer Anstrichmasse für Deckmaterialien, wie Dachpappe, Jute, Gewebe usw. Stearinpech, Montanwachs und ein geeignetes Farbmittel werden 1½ bis 2 Stunden unter Durchblasen von Luft auf Schmelztemperatur gehalten und dabei innig verrührt. Das neue Produkt weist durchaus homogenes Aussehen auf, ist gegen die Einflüsse der Atmosphärilien völlig unempfindlich und widersteht den höchsten Temperaturen der Sonnenstrahlen, da es erst hoch schmilzt.

Britisches Patent Nr. 14 844/1913. Vincent Vallès in Brüssel (Belgien). Verfahren zur Herstellung eines nichtfaulenden Klebmittels. Man löst in 100 Litern Wasser etwa 20 kg Hefe, 5 kg weißes Dextrin, 2 kg Alaun, 2 kg Borax, 2 kg Gelatine (weiße), 5 kg Kornmehl, 2 kg Gummi arabicum, ¼ kg Wintergreenöl und 2 kg Salzsäure. Die Lösung wird 3 Minuten lang gekocht und dann wird 10 kg in Wasser von geeigneter Temperatur in gelöster Stärke zugesetzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 65546. Heinrich Eschmann in Zürich. Verfahren zur Herstellung eines namentlich als Glaserkitt verwendbaren Oelkittes. Man verleibt der unfertigen Kittmasse (Leinöl und Kreide) zerkleinerte Faserstoffe (Papierabfälle) ein, zum Zwecke, die Zähigkeit des Kittes zu erhöhen und seine Neigung zum Rissigwerden und Schwinden zu beseitigen. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Französisches Patent Nr. 459849. J. L. Laroche, Spinndüse mit mehreren Löchern zum Spinnen von Kunstfäden. Die Spinndüse ist dadurch gekennzeichnet, daß die Löcher in Glas oder anderem unangreifbaren Stoffe so gebohrt sind, daß die auf Fäden zu verarbeitende Masse durch zunächst verhältnismäßig weite Oeffnungen austritt, deren Querschnitt dann abnimmt und die schließlich regelmäßig zylindrisch sind. Figur 1, 2 und 3 zeigen einzelne Stufen der Herstellung der Düse, Figur 4 zeigt, daß die Form des Loches mehr oder weniger ausgeweitet und der ausgeweitete Teil mehr oder weniger ausgesprochen geschweift sein



kann, je nach der Natur des zu verspinnenden Stoffes. In der Zeichnung zeigt a stark vergrößert die Masse, in der die Löcher angebracht sind. Sie werden mit den Hilfsmitteln gebohrt, die zum Bohren der Ziehdiamanten für Metallfäden verwendet werden. In der ersten Phase (Fig. 1) stellt man ein regelmäßig geschweiftes Loch b oder c dar. In der zweiten Phase (Fig. 2) stellt man durch einen Bohrer einen vollkommen zylindrischen Teil d her. Es kommt vor, daß der Rand des zylindrischen Teils nicht ganz sauber ist, es bilden sich durch Abspringen kleine Fehlstellen e. In der dritten Phase (Fig. 3) schleift man in der üblichen Weise die Fläche ab, auf die die Löcher ausmünden und bringt so die Ungleichmäßigkeiten zum Verschwinden. Man erhält so Düsen, die für dieselbe Nummer mit Löchern von genau gleichem Querschnitt in dem zylindrischen Teil versehen sind, der den Durchmesser der Fäden bestimmt. Eine solche Regelmäßigkeit konnte mit den bekannten Düsen nicht erzielt werden, sie gestattet, Fäden zu spinnen, die auf ihrer ganzen Länge genau die gleiche Dicke und vollkommen runden Querschnitt haben. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-P. Nr. 277973 vom 31. VIII. 1913. Frank Viktor Raymond in Mount Eden, Neu-Seeland. Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Kauri und anderen Gummiarten. Die Gummistücke werden der Einwirkung von Sandstrahlgebläsen ausgesetzt, wodurch bei möglichst geringem Verlust an gutem Gummi die diesen umgebenden Hüllen oder Krusten aus zersetztem oder minderwertigen Gummi entfernt werden. Zur Ausübung dieses Verfahrens benutzt man eine Kammer, innerhalb derer Blasrohre eingeschlossen sind und in welcher der Gummi auf einer endlosen Fördervorrichtung mit einer Geschwindigkeit hindurchbewegt wird, welche durch die Anzahl und die Kraft der Sandstrahlgebläse bestimmt wird, so daß der Gummi nur so lange innerhalb der Kammer bleibt, bis die äußere Hülle oder Kruste ohne Verletzung des wertvollen Kernes entfernt ist. Die Sandstrahlen werden von mit entfernbaren Düsen versehenen Kopfstücken ausgesendet, die in solchen Stellungen oberhalb und unterhalb des Gummis angeordnet sind, daß der letztere gründlich von allen Seiten bearbeitet wird. Der Sand fällt durch sein Eigengewicht oder wird durch Zuleitungsrohre von oberhalb der Kammer angeordneten Füllrümpfen zu den Düsenkopfstücken geleitet, wo er mit dem Luftstrom zusammentrifft und dadurch durch die Düsen gegen den Gummi geschleudert wird, wenn der letztere durch die Kammer hindurchgeht. Nach Gebrauch stürzt der Sand in eine Sandgrube am Boden der Kammer, wo er durch einen Elevator aufgenommen und in die Füllrümpfe zurückbefördert wird. Die Einwirkung des Sandes auf die Hülle oder Kruste entfernt diese von dem Gummi in Form eines feinen Staubes und dieser wird zusammen mit einer Beimengung von Sand durch Saugrohre eines Sauggebläses aus der Kammer oder dem Gehäuse abgesaugt und in ein Rohr, das in eine Absetzkammer führt, geleitet. Während dieses Weges wird der schwere Staub und der Teil des Sandes, der aus der Kammer mitgerissen wurde, von dem feineren Staub getrennt und in die Sandfüllrümpfe zurückgeleitet, so daß nur der feinere Staub in die Absetzkammer eintreten kann. Die Gummifördereinrichtung ist allseitig zugänglich, so daß die Sandstrahlen so weit als möglich auf den Gummi einwirken können, der am besten in Trögen angeordnet ist, deren Maschenweite von der Größe der zu bearbeitenden Gummistücke abhängt. Wenn die Gummistückchen sehr klein sind, können durchlochte Deckel angewendet werden, um zu verhindern, daß die kleinen Gummistückchen durch die Wucht des Gebläses aus den Trögen herausgeschleudert werden. K.

D. R.-Patent Nr. 277653 vom 17. IV. 1910. Julius Stockhausen in Crefeld. Verfahren zur Herstellung elastischer Massen aus Glyzeringelatine. Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung elastischer Massen aus Glyzeringelatine, gegebenenfalls unter Zusatz von Goudron, Holzteer, Holzpech, Harzen, Terpentin oder Kautschuk. Diese Bestandteile werden mit Kampfer und Schwefel gemischt, in bekannter Weise gehärtet und schließlich auf höhere Temperaturen erhitzt. Der Schwefel wird vor oder während der Härtung zugesetzt. Der Kampferzusatz begünstigt bei der Erhitzung der Massen die Lösung des Schwefels. Man erhält auf diese Art eine Masse, welche sich in ganz ähnlicher Weise wie Kautschuk kneten, walzen, pressen, formen und sonst bearbeiten läßt. Die Masse kann durch Zusatz von glyzerinähnlichen Lösungsmitteln, Füllmitteln jeder Art, Kautschuk in Lösung oder Substanz weiter verbessert werden. Die Zusätze können vor, mit oder nach dem Kampferzusatz erfolgen. Beispiele: 1. 125 g gepulverte Gelatine werden bei einer Temperatur von etwa 70° C. gelöst in 125 g Glyzerin, roh, von 28° Bé. Dann gibt man 15 g Holzteer und 20 g Kampfer, welche eventuell in 10 g Azeton gelöst sind, hinzu. Endlich fügt man 30 g Schwefelblume hinzu, und härtet mit 15 g 4prozentigem Formaldehyd. Zwecks besserer Mischung kann man die Masse auch auf einem Mischwalzwerk durchwalzen. Nachdem die Masse genügend verrührt bezw. verwalzt ist, wird sie in beliebigen Formen unter einer Vulkanisierpresse bei etwa 110° und beliebigem Druck vulkanisiert. 2. 100 g Gelatinepulver werden wie oben in 130 g Glyzerin, roh, 28° Bé gelöst, dann mit 30 g Kampfer (eventuell in 10 g Azeton gelöst) und mit 30 g Schwefelblume versetzt. Auf einem Mischwalzwerk mischt man hiermit 35 g Kautschuk und härtet mit 20 g 4prozentigem Formaldehyd. Die Masse wird wie gewöhnliche Kautschukmischung bei etwa 110° vulkanisiert. K.

D. R.-Patent Nr. 278036 vom 6. X. 1913 (Unions Priorität vom 5. VI. 1913). Portolac, Holzmasse Gesellschaft m. b. H. in Wien, Verfahren zur Herstellung eines künstlichen Materials aus Korkklein. Das Verfahren beginnt damit, daß die größere Teilmenge des zur Erzielung des Endproduktes erforderlichen Korkkleins, vorzugsweise Korkschrot, zuerst in Wasser oder in einer schwachen Lösung von Natron- oder Kalilauge oder von Wasserglas gekocht und sodann während 24 bis 48 Stunden in der Flüssigkeit stehen gelassen wird, damit die Korkporen gut aufgeschlossen werden und genügend Flüssigkeit aufnehmen können. Inzwischen wird die kleinere Menge des Korkkleins durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Natronlauge und Schwefelkohlenstoff viskosiert. Diese viskosierte Teilmenge des Korkschrots wird mit der vorbehandelten größeren Teilmenge unter Zusatz einer kleinen Menge von Korkmehl innig bei Luftzutritt vermischt, wobei infolge der eintretenden Luft und infolge des in der gekochten Korkschrotteilmenge enthaltenen Wassers die Abscheidung der gallertartigen Zellulose aus der viskosierten Teilmenge erfolgt, worauf die Gesamtmasse gepreßt werden kann. Dieser Masse können auch wieder geringe Mengen verschiedener Bindemittel, wie Leim, Wasserglas, Harze, Kasein und dergl., und auch Füllstoffe, wie Sägespäne, Holzmehl, Torfmehl, Laubmehl, Kieselgur, Asbest und dergl., zugesetzt werden. Ein vorzügliches Produkt wird erhalten, wenn man auf folgende Weise verfährt: 10 kg Korkschrot werden mit Wasser gekocht und sodann 24 Stunden lang gewässert. Mittlerweile werden 5 kg Korkklein oder Korkmehl mit 1,5 kg Natronlauge (1 Teil NaOH von 38 Bé, 2 Teile H_2O) innig vermischt und einen Tag lang in einem verschlossenen Behälter an einem kühlen Orte stehen gelassen. Nach dieser Zeit werden diesem Gemisch 400 g Schwefelkohlenstoff zugerührt und das Gemisch wieder während zweier Tage in dem verschlossenen Behälter der Ruhe überlassen. Nun werden die 10 kg gekochten Korkschrots mit 2 kg feinem trockenem Korkmehl vermischt und diesem Gemisch die 5 kg viskosierten Korkkleins zugesetzt und innig bei Luftzutritt durchgemischt. Die so erhaltene Masse wird nach vorherigem Zusatz einer Leim- und Wasserglaslösung bei 200 bis 250 Atmosphären kalt zu Platten gepreßt. Diese Platten werden vollkommen lufttrocken gemacht und hierauf in der Warmpresse bei etwa 100 Atmosphären nachgepreßt. Die auf die beschriebene Weise hergestellten künstlichen Materialien können verschiedentlich, beispielsweise in Plattenform als Bodenbelag und dergl. verwendet werden. K.

Britisches Patent Nr. 12777/1913. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Cöln a. Rh. Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisierung von natürlichem oder künstlichem Kautschuk. Man behandelt den Kautschuk mit hochsiedenden aliphatischen Basen oder hochsiedenden Derivaten niedrigsiedender aliphatischer Basen (β-β-Dimethel-δ-methyltrimethylenimin) in der Hitze. K.

Britisches Patent Nr. 12816/1913. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Behandlung von Kunstkautschuk. Kunstkautschuk (aus Butadienkohlenwasserstoffen) wird mit festem kaustischen Alkali oder festem Alkoholat oder Mischungen dieser mit Erdalkali- oder Alkalikarbonaten erhitzt. Dadurch wird der Kautschuk verbessert. K.

Britisches Patent Nr. 12815/1913. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Behandlung von Kunstkautschuk. Kunstkautschuk (aus Butadienkohlenwasserstoffen), der in Benzol nicht oder schwer löslich ist, wird mit einer organischen Säure (Weinsäure, Essig) oder einem ihrer sauren Salze behandelt. K.

Britisches Patent Nr. 16299/1913. The British Thomson-Houston Company Limited in London. Verfahren zur Herstellung eines widerstandsfähigen, faserigen Materials. Man erhitzt Siliziumdioxyd und Kalziumfluorid in einem geschlossenen Gefäß auf 1300—1400° C. und führt Kohlenoxyd ein. K.

Britisches Patent Nr. 22494/1913. William Herbert Bultin und John Charles Tibbett in Melbourne (Victoria). Masse zum Reparieren fester oder pneumatischer Radreifen. Die Masse besteht aus Kautschuk, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Mineralnaphthe und Schwefel. K.

Technische Notizen.

Die Sperrholz-Fabrikation. Von C. Sehr (Düsseldorf). Sperrholzplatten bestehen aus drei oder mehreren, kreuzweise übereinander verleimten und hydraulisch gepreßten Holz-Furnieren. Ihre Fabrikation hat in Rußland ihren Ursprung und ist dort gewissermaßen zu Hause. Rußland hat unermeßlich große Sumpfgebiete und noch unberührte Waldungen feuchter Bodenart, die hauptsächlich mit Aspe, auch Espe, Zitterpappel (popolus tremula) genannt, und Erle bestanden sind. Um diese Aspe, eine meist minderwertige Holzart von grober, loser Struktur — übrigens dasselbe Holz, aus welchem unsere Zündhölzchen hergestellt werden — besser zu verwerten, hat man sie zu Furnieren oder Dickten zerschnitten oder geschält. Ebenso verfuhr man auch mit der Erle. Die Aspen- und Erlenfurniere hat man alsdann übereinander verleimt und hierbei das Aspenfurnier als Blindholz, Mitten- oder Innenlage verwendet, das auf beiden Außenseiten mit einem Erlenfurnier kreuzweise beklebt wurde. Unter „kreuzweise“ beklebt oder verleimt, versteht man das Quer- und Ueberkreuzlegen der Längsfaser der einzelnen Furniers, wobei also die Faser der Innenlage oder des Blindholzes in entgegengesetzter Richtung zu denen der Außenfurniere läuft. Hierdurch wird erreicht, daß die so hergestellten Platten „stehen“, d. h. sich nicht werfen, wellig oder bucklig werden, was bei großen und breiten Holzflächen von derart geringer (gewöhnlich nur 3—6 mm) Stärke sonst stets der Fall ist und sich auch nicht umgehen läßt. Bekanntlich arbeitet jedes Holz, d. h. es hat je nach Trockenheit oder Feuchtigkeitsgehalt der Luft das Bestreben, die einzelnen Holzbestandteile zusammen- oder auseinanderzuziehen, zu treiben oder zu quellen. Durch das übereinander Verleimen und innige Verbinden der kreuzweise übereinandergelegten Holzfasern, durch nachträgliches hydraulisches Pressen unter sehr hohem Druck, wird dem Holze dieses Bestreben oder diese Kraft genommen, oder wie der Fachausdruck lautet, das Holz wird „abgesperrt“, woraus denn auch die abgekürzte Bezeichnung „Sperrholz“ herzuleiten ist.

Ursprünlich wurden also Aspe, Erle und auch Birke zu Sperrholzplatten verarbeitet, und die russische Sperrholzindustrie und deren Export ist sehr bedeutend. Namentlich England bezieht diese Sperrholzplatten schon seit längeren Jahren von Rußland. In Deutschland haben sich die russischen Sperrholzplatten erst in den letzten Jahren eingeführt. Sie haben aber schnell allseitigen Anklang gefunden, so daß man bald zur Selbstfabrikation überging. Heute befassen sich schon eine ganze Anzahl von Fabriken mit der Herstellung von Sperrholzplatten; es werden dazu außer Erle und Birke fast sämtliche einheimischen und ausländischen besseren Holzarten verarbeitet, wie Erlen, Birken, Eichen, Eschen, Kiefern, Tamo, Mahagoni, Gaboon (afrikanisches Mahagoni) Whitewood usw. Sperrholzplatten werden 3—45 mm stark, vorwiegend aber in 3, 4, 5 und 6 mm Stärke und in Längen bis $4\frac{1}{2}$ m und bis $1\frac{1}{2}$ m breit hergestellt und vielseitig, fast unbegrenzt, verwendet. Hauptsächlich werden sie in der Möbelfabrikation zu Füllungen, als Rückwände für Schränke, als Türfüllungen, im Automobil-Karosseriebau, beim Waggonbau, zu den Kabinen der Schiffe, Flugmaschinen und ähnlichen Zwecken verarbeitet.

Die Fabrikation ist keineswegs so einfach, wie man vielleicht annimmt. Es gehören reiche Erfahrungen dazu, um ein völlig einwandfreies, wasserfestes oder wasserbeständiges Fabrikat zu erzeugen, das bei der weiteren Verarbeitung, beim Polieren usw., den jeweiligen Ansprüchen und Anforderungen vollauf genügt. Die Furniere oder einzelnen Dickten werden mit Kreissägen entsprechend zugeschnitten, an den Kanten gefügt und auf die benötigten Größen nebeneinander zusammengelegt. Das mittlere Furnier, das sogenannte Blindholz oder die Innenlage, gewöhnlich Kiefer oder Pappel, auf deren beiden Seiten die äußeren Edel-Furniere aufgeklebt werden, wird bei stärkeren Platten besonders zugerichtet und zwar werden die einzelnen Bretter zunächst mit Nute und Feder versehen und dann zu Brettern oder Flächen gewünschter Größe zusammengekeilt. Hierauf werden die Furniere mit Leim bestrichen mittels besonderer Leimauftragmaschinen. Diese haben zwei, in einem kräftigen gußeisernen Gestelle gelagerte, gußeiserne Walzen mit einer eigenartigen Riffelung, zwischen denen die zu bestreichenden Furniere hindurchgeschoben werden. Für jede Walze ist ein besonderer, verstellbarer Behälter vorgesehen, der zur Aufnahme des Klebstoffes dient und diesen gleichmäßig auf die Walzen überträgt. Durch die Riffelung wird eine gleichmäßige Verteilung des Klebstoffes und das Eindringen des Klebstoffes in das Furnier selbst bewirkt.

Die Herstellung guter, einwandfreier Sperrholzplatten ist sehr von der Art und Ausführung der Verleimung abhängig. Man unterscheidet dabei zwei Verfahren, die nasse oder kalte und die trockene oder warme Verleimung. Dementsprechend ist auch der Leim oder das Bindemittel verschiedenartig. Bei der nassen Verleimung werden die Furniere nicht erst getrocknet, sondern in noch nassem oder feuchtem Zustande mit einem kalten Kaseinkitt bestrichen, während man bei der trockenen Verleimung die getrockneten Furniere mit warmem Kölner Tafelleim, Lederleim oder dergleichen Tischlerleim verleimt. Das nasse Verfahren hat sehr viele Vorteile. Der Kaseinkitt durchdringt sämliche Furniere durch und durch, so daß die einzelnen Platten inniger miteinander verbunden und durchaus wasserfest oder wasserbeständig werden; er ist dünnflüssig und läßt sich leicht und gleichmäßig auftragen; außerdem stellt er sich billiger im Preise als die verschiedenen Leime. Die Verwendung des Kasein als wasserdichtes Bindemittel für Holz im Großbetriebe war bisher unmöglich. Das Kasein durch gebrannten oder gelöschten Kalk zu lösen, hatte den Uebelstand, daß diese Lösung in kurzer Zeit zu einer gallertartigen-Masse erstarrt und sich weder verstreichen, noch in den klebrigen Zustand wieder zurückführen läßt. Noch weniger aber war dieser wasserdichte Kitt in den Industrien anwendbar, wo die Verleimung von Hölzern untereinander durch Anwendung von starkem Druck und Hitze notwendig ist. Setzt man dem mit Kalk gelösten Kaseinkitt etwa $\frac{1}{4}$ Wasserglas zu, so erhält man einen Kitt, welcher sich tagelang klebrig erhält, auf Holz gestrichen bald auftrocknet und unter Hitze und Druck völlig wasserbeständig wird. Wasserglas ist zwar ein sehr leicht Feuchtigkeit anziehendes Mittel und erscheint deshalb für Holz zu wasserdichten Verbindungen weniger geeignet. In Verbindung mit Kalk und Kasein wirkt es aber in anderer Weise, indem seine Eigenschaft das Wasser anzuziehen zur Aufrechterhaltung der vorzeitigen Kalkeinwirkung auf das Kasein benutzt wird. Bei der Vermischung hindern Kalk und Wasserglas gegenseitig ihre Einwirkung auf das Kasein solange, bis durch eine weitere Behandlung die Endwirkung herbeigeführt wird. Nach dem Auftrocknen auf dem Holze behält das Bindemittel also — selbst monatelang — seine Klebfähigkeit und ergibt erst durch die Anwendung von Hitze und Druck eine wasserdichte Verbindung. Der Kaseinkitt ist daher das idealste Bindemittel nicht allein zur Verbindung von Holzplatten untereinander, sondern auch zur Herstellung künstlicher Massen unter Zusatz von Sägemehl, Holzzellstoff u. a.; er ermöglicht, daß gleichzeitig mit der Verbindung des Holzes untereinander ein Ausprägungsprozeß in jeder beliebigen Form und Holzreliefverzierung bewirkt werden kann.

Russische Fabriken verwenden auch Blutalbumin in Verbindung mit Kasein, jedoch nur zu gewissen Arten Platten, da es nicht für alle Zwecke anwendbar ist. Blutalbumin wird aus dem Blut der Schlachttiere gewonnen derart, daß man das Blut in niedrige Schalen schüttet und längere Zeit stehen läßt. Dabei setzt sich das Fibrin (Blutfaserstoff) auf dem Boden ab, während das Albumin (Eiweiß) oben schwimmt und leicht abzuschöpfen ist. Dieses wird dann getrocknet und ist ohne weiteres gebrauchsfertig.

Das Blindholz wird beim einmaligen Durchgang durch die Leimauftragmaschine gleichzeitig durch die obere und untere Walze auf beiden Seiten mit Leim versehen, während die Außenfurniere zu zweien aufeinandergelegt und zusammen zwischen die Walzen geschoben, also nur auf einer Seite bestrichen werden. Daran anschließend wird auf die bestrichene Seite des Außenfurniers das beiderseitig bestrichene Innenfurnier und hierauf das obere Furnier gelegt, diese zusammen zwischen die heißen Platten einer hydraulischen Presse, der Leimpresse, geschoben. Die großen hydraulischen Pressen für Holzplatten bis $4\frac{1}{2}$ m Länge und $1\frac{1}{2}$ m Breite arbeiten mit 1000 t Pressendruck und haben gewöhnlich 16 dampfgeheizte Zwischenplatten aus Siemens-Martinstahl mit gebohrten Dampfkanälen. Es können also jedesmal gleichzeitig 15 Platten gepreßt werden. Kleinere Pressen sind meist mit einer größeren Anzahl Platten ausgestattet und können daher gleichzeitig entsprechend mehr Holzplatten aufnehmen. Jede dieser Platten hat ihre eigene Dampfzuleitung und Kondenswasserablaßrohr. Die Pressen arbeiten in bekannter Weise mittels Kolbenpreßpumpen, die dem Druck der Pressen entsprechend als zwei oder vier Kolbenpumpen ausgeführt sind. Bei dieser Pressung saugt sich der Leim in die einzelnen Dickten ein, so daß sämtliche drei Platten vollständig davon durchdrungen und innig miteinander verbunden werden.

Die fertig verleimten und gepreßten, aber noch feuchten Holzplatten werden in eine besondere Trockenpresse gebracht, in der sie so lange verbleiben, bis sie vollends getrocknet sind. Die so unter Druck getrockneten Holzplatten behalten die ihnen durch die Presse gegebene flache Form bei, da dem Holz die Kräfte genommen sind, weiterzuarbeiten. Mit einer Band- oder Kreissäge werden sie jetzt auf allen vier Seiten entsprechend bestoßen oder zugeschnitten, nach Bedarf auch wohl noch die beiden Flächen auf einer besonderen Dreizylinderschleifmaschine, die aus drei mit Schleif- oder Sandpapier überzogenen Walzen besteht, abgeschliffen, um besonders ebene und glatte, gut polierfähige Flächen zu erhalten. (Frankfurter Zeitung.)

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. November 1914	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.-, Ausl. M. 22.-, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ☐ Zusend. f. d. Redakt. an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bez. sow. für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heyse-Str. 26.	4. Jahrgang Nr. 20

Die Herstellung künstlicher Sohlen für Schuhwerk.

Zusammengestellt an Hand der Patentliteratur von Dr. F. Marschalk in Berlin.

Zum Schutze gegen zu schnelle Abnutzung der Ledersohlen des Schuhzeuges, zur Erhöhung der Elastizität sowie aus hygienischen Gründen pflegt man unter der Ledersohle des Schuhes Sohlen aus Gummi oder aus plastischen Massen, die zumeist aus einer Mischung von Kautschuk, Guttapercha und Harzen mit entsprechenden Lösungsmitteln (Teer usw.) bestehen, anzubringen. Die aus solchen plastischen Massen gefertigten Sohlen sind zwar den Gummisohlen in mancher Hinsicht überlegen, haben aber den Uebelstand, daß sie nicht so ohne weiteres für ein zu ihrer dauerhaften Befestigung erforderliches Annähen oder Annageln geeignet sind, da das Garn leicht nach außen ausreißt und die Nägel oder Stifte herausbrechen. Leo Levy in Köln a. Rh. macht nun in dem D. R.-P. Nr. 182495, Klasse 71, den Vorschlag, diese Uebelstände dadurch zu beheben, daß den gebräuchlichen plastischen Massen wie Kautschuk, Guttapercha, Harz, Teer und geeigneten Lösungsmitteln langfaserige Stoffe von großer Biegsamkeit und Zugfestigkeit, z. B. Kuh- und Pferdehaare, Schweinsborsten, Holz-, Eisen-, Dreh- und Hobelspäne, Drahtstücke, Pappe-, Karton-, Leder-, Haut-, Pergamentstreifchen und -späne, ferner Stücke von Fäden, Zwirn, Bindfaden, Pflanzenfasern (Flachs, Hanf, Jute, Piassavafasern) einverleibt werden. Dieses Fasermaterial wird in der plastischen Masse gut und gleichmäßig verarbeitet und verteilt, sei es einzeln oder in Form von Geflechten oder Geweben. Durch Formen, Pressen oder Walzen werden die Massen dann in Platten von gewünschter Form und Stärke gebracht. — In der Patentschrift Nr. 199541, Klasse 71, beschreibt derselbe Erfinder eine Schuhsohle, die dadurch eine größere Widerstandsfähigkeit gegen Ablaufen erhält, daß über die gesamte Fläche möglichst viele und gleichmäßig verteilte Löcher angebracht sind, die sämtlich durch eine plastische, in weichem Zustande anzuwendende und dann erhärtende Masse (z. B. aus Kautschuk oder Guttapercha und Teer) in Form kleiner Pfropfen ausgefüllt sind, die von einer die Sohle auf ihrer einen Fläche ganz überziehenden und bedeckenden dünnen Schicht derselben Masse ausgehen, also von dieser aus gleichsam die Sohle durchdringen. Bei Benutzung des Schuhes setzen die Zäpfchen dem raschen Ablaufen großen Widerstand entgegen dadurch, daß sich beim Laufen kleine Sandkörnchen und Steinchen in die Masse eindrücken und fest darin haften. Es setzen dann nicht nur diese harten eingedrückten Sandkörnchen, sondern auch die durch deren Druck verdichteten und damit härter und fester gewordenen Umfangspartien der Sohle selbst an jeder von der plastischen Masse ausgefüllten Oeffnung dem Verschleiß beim Laufen auf der Sohle einen größeren Widerstand entgegen, als dies die einfache Sohlschicht selbst bei gewöhnlich konstruiertem Leder wie Kunstsohlen zu tun vermöchte.

Schweizerische Patentschrift Nr. 43898 von Emil Séquin in Paris beschreibt eine Schuhsohle, die aus einer Schicht Faserstoff und einer damit verbundenen Kautschukschicht besteht. Die Faserstoffschicht, die aus Preßfilz, Gewebe usw. hergestellt sein kann und mit der Kautschukschicht, die wieder aus einer unteren Schicht Weichgummi und einer oberen Ebonit-(Hartgummi)schicht bestehen kann und zweckmäßig unter Anwendung von Wärme zu einem zusammenhängenden Ganzen zusammengepreßt wird, gestattet ein leichtes Annähen der Schuhsohle an das Oberleder, während die Kautschukschicht ein weiches, geräuschloses und trockenes Gehen ermöglicht. — Henry Hulot in Paris stellt gemäß schweizerischer Patentschrift Nr. 38588 eine undurchlässige und haltbare Sohle her aus einer gepreßten trockenen Mischung eines Mineralpulvers (z. B. Spanischweiß, Kieselgur oder dergl.), einem Bindemittel (z. B. einer Gummilösung) und zerkleinerten organischen Stoffen (z. B. Holzmehl, Sägemehl oder dergl.), die auf einer gerauhten Unterlage aufgebracht werden. — M. Wilhelm Ackermann macht in der französischen Patentschrift Nr. 401489 den Vorschlag, die Ledersohle mit der Lösung eines Klebmittels wie Gummi, Harz, Pech, natürlichem oder künstlichem Asphalt oder eines anderen in Wasser unlöslichen Stoffes zu überziehen und schnell mit harten Körpern wie Sand, Quarz oder Emaille zu überstreuen, worauf man das Ganze trocknen läßt. — Schließlich sei noch ein Verfahren erwähnt zum Anbringen von künstlichen, durch Auftragen einer erhärtenden Masse gebildeten Lauf-

schichten an Schuhwerk, wie es Leo Levy in Köln a. Rh. in der deutschen Patentschrift Nr. 170617, Klasse 71 (vergl. auch schweizerische Patentschrift Nr. 38220, französische Patentschrift Nr. 365959 und britische Patentschrift Nr. 9322 vom Jahre 1906), beschreibt. Im allgemeinen werden die künstlichen Laufsohlen durch bloßes Aufgießen oder Aufstreichen der betreffenden Kunstmassen auf die Zwischensohle auf letzterer befestigt. Hiebei ergibt sich aber der Uebelstand, daß die aus der erhärtenden Masse gebildete künstliche Laufschicht während des Gebrauches der Schuhe allmählich härter und spröder wird durch Verflüchtigen des darin enthaltenen Flüssigkeitsteiles und daß sie sich dann an einzelnen Stellen von der Ledersohle lösen kann, so daß, wenn zu dem noch Risse und Sprünge der Laufschicht sich bilden, Stücke der letzteren sich ablösen und verloren gehen können. — Diesem Uebelstand soll nun dadurch nach Levys Angaben vorgebeugt werden, daß die künstliche Laufschicht an allen Stellen und in allen ihren Teilen stets fest unter der Zwischensohle gehalten wird. Zu dem Zweck werden wieder, wie schon bisher zum Befestigen fertiger Gummilaufsohlen und dergl. Befestigungskörper in Form von Stiften usw. aus Metall angewendet. Während aber bei dem bekannten Befestigungsverfahren der fertigen Laufsohlen aus Gummi oder dergl. mittels Metallstifte oder ähnlicher Befestigungsmittel zuerst die Laufsohle auf die Ledersohle gelegt und dann erst nachträglich die Befestigungsmittel in die dafür fertig vorgesehenen Löcher hineingebracht werden, werden bei vorliegendem Verfahren zuerst die Stifte an den Ledersohlen befestigt und danach erst die künstliche Laufschicht durch Auftragen der sie bildenden Masse in üblicher Weise erzeugt.

Die Entwicklung der Kunstseideindustrie in den Jahren 1913 und 1914.

Von Dr. K. Süvern-Berlin.

Wie bereits seit längerer Zeit, so hat auch in den beiden letzten Jahren die Viskose unter allen zur Herstellung der Kunstseide dienenden Ausgangsstoffen das meiste Interesse der Fachleute gefunden. Die meisten der 1913 und 1914 bekannt gewordenen Neuerungen beziehen sich auf die Verarbeitung der Viskose. In der Herstellung der Viskose selbst ist nur ein Verfahren bekannt geworden, welches von A. Bernstein erfunden ist und die Herstellung einer Viskoselösung mittels Holzzellulose zum Gegenstande hat. Die in üblicher Weise hergestellte Viskose wird durch Waschen mit kaltem Wasser von schädlichen Nebenprodukten und Schwefelkohlenstoff, der sich dabei kondensiert, befreit. Dadurch soll die Bildung weiterer Nebenprodukte verhindert werden, die gereinigte Viskose soll bessere Fäden liefern als nicht gereinigte Viskose (franz. Pat. 462147, belg. Patent 259495). Zahlreich sind die Vorschläge, die für neue Fällbäder für Fäden aus Viskoselösungen gemacht worden sind. So wendet die Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges. in Radebeul b. Dresden zur Herstellung von Seidenfäden aus Viskose ein Koagulationsbad aus starken Säuren, z. B. verdünnter Schwefelsäure an und stellt die Bedingungen der Einführung der Spinnlösung, Größe und Temperatur des Bades, Schnelligkeit des Durchnehmens des Fadens durch das Bad so ein, daß die aus dem ersten Bade kommenden Fäden noch wasserlöslich sind. Die erhaltenen Fäden können auf Haspel, Spulen usw. aufgewickelt werden, ohne zu zerreißen oder zu verkleben. Diese noch wasserlöslichen Fäden werden in unlösliche Kunstfäden dadurch übergeführt, daß man sie in einem zweiten Bade mit Mineralsäuren, z. B. Schwefelsäure von 4 bis 10 Proz. behandelt. Man soll so sehr glänzende, feste Fäden von großer Elastizität erhalten (franz. Patent 449536, belg. Patent 250077, brit. Patent 22436/1912, schweizer. Patent 61381). Dieselbe Firma ermöglicht weiter die Verwendung verdünnter Schwefelsäure als Fällflüssigkeit dadurch, daß sie den Viskoselösungen eine geringe Menge Ammoniak zusetzt oder bei der Herstellung der Viskose einen Teil des Aetzalkalis durch Ammoniak ersetzt. Die durch Einbringen einer solchen Lösung in verdünnte Schwefelsäure erhaltenen Fäden sind zuerst weich und glanzlos, sie werden aber nach einiger Zeit durchscheinend und fest genug, um unmittelbar nach dem Waschen abgespult zu werden (franz. Patent 451156, belg. Patent 251405, brit. Patent 27732/1912). Einen Kunstseidefaden, dem besondere Deckkraft und die Fähigkeit, im Gewebe gewalkt werden zu können, zugeschrieben wird, erhält die Firma Friedrich Küttner in Pirma a. E., aus schwach gereifter Viskose durch Fällen mit einem Bade aus 27 Proz. Natriumbisulfat und 12 Proz. Natriumsulfat, welches auf 50° C. erhitzt ist. Das Erhitzen wird als wesentlich bezeichnet, weil das genannte Salzbad bei Zimmertemperatur eine zu schwache Fällwirkung ausübt. Die Fällflüssigkeit kristallisiert auf den Fäden an der Oberfläche der Spule aus, man läßt daher die Spulen nach dem Fällen in einer wässrigen sauren Flüssigkeit rotieren, z. B. einer verdünnten Bisulfatlösung von etwa 7 Proz. Allmählich geht dann der Faden durch die Wirkung des mitgenommenen Bisulfats in unlösliches Zellulosehydrat über. Der Querschnitt der so erhaltenen Fäden wird abgeplattet gezeichnet, abweichend von dem eckigen der früheren Viskoseseiden, die bandartige Form soll die Deckkraft der neuen Fäden bewirken (franz. Patent 451276, belg. Patent 251829, brit. Patent 27676/1912). Küttner empfiehlt ferner in dem franz. Patent 453569 und dem belg. Patent 253139 die Fäden, welche aus einem Ammonsulfatbade kommen, auf den Spulen mit einer wäßrigen sauren Salzlösung, besonders Natriumbisulfatlösung, zu behandeln. In dieser sauren Lösung läßt man die Spulen mit den Fäden umlaufen oder man betropft oder bespritzt die Spulen mit der sauren Lösung, an deren Stelle auch eine beliebige anorganische oder organische Säure verwendet werden kann. Salzlösungen, die mit Mineralsäure oder organischer Säure versetzt sind, benutzt ferner F. Petit zur Herstellung glänzender Fäden aus Viskose. Die Menge Säure und die Stärke der Salzlösung werden so gewählt, daß beim Heraustreten aus der Spinnöffnung oder beim Verlassen des Bades der Faden noch aus Xanthat besteht. Erst bei weiterer Behandlung, welcher ist allerdings nicht angegeben, geht der Faden in den Zellulosefaden über (franz. Patent 461900). Mischungen von gesättigter Salzlösung und Salzsäure, Magnesiumsulfatlösung und Schwefelsäure, Natriumsulfatlösung und Salz- oder Schwefelsäure, Chlorammoniumlösung und Salzsäure, Alaunlösung und Salzsäure werden als brauchbar angegeben, ferner Kochsalzlösung mit Essig- oder Ameisensäure, Ammonsulfat und Essigsäure, Magnesiumsulfat und Essig- oder Milchsäure. In dem Zusatzpatent 18764 werden ferner genannt: eine Kochsalzlösung mit ungefähr 25 Proz. Salz und 15 Proz. Phosphorsäure (Handelslösung von 45°), und eine 25prozentige Kochsalzlösung mit noch 15 Proz. Chlorammonium und 6 Proz. Salzsäure. Fällbäder für die Herstellung von Kunstfäden aus Viskose, bei welchen andere Salze als Ammoniaksalze und andere starke Mineralsäuren als Schwefelsäure verwendet wer-

den, beschreiben L. Leduc, H. Jacquemin und die Société anonyme des Soieries de Maransart in dem franz. Patent 454061 (= belg. Patent 253537, brit. Patent 3169/1913, österr. Patent 62810). Besonders der Salzsäure werden Vorzüge vor der Schwefelsäure nachgerühmt. Als Beispiel für ein Fällbad ist genannt: 9 l gesättigte Kochsalzlösung und 1 l konzentrierte Salzsäure des Handels. Auch die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges. in Elberfeld, die auch Viskoseseide in größtem Maßstabe herstellen, haben verschiedene Fällbäder für Viskosefäden angegeben. Fällbäder, welche die Zellulose direkt in hydratierter Form abscheiden, z. B. solche aus verdünnter Schwefelsäure und Glukose, verbessert die Firma dadurch, daß sie Zinksalze zusetzt oder in dem Bade sich bilden läßt. Die Benutzung des Zinksalzes im Fällbade soll zu Produkten führen, welche weniger herausstehende abgerissene Fadenenden enthalten und in nassem Zustande etwas fester sind als ein Produkt, welches in einem Bade ohne Zinksalz gesponnen ist (D. R.-P. 260479, österr. Patent 63722). Als neue Mittel zur Herstellung von Fäden aus Viskose führte dieselbe Firma eine mit Milch- oder Glykolsäure versetzte Lösung eines Salzes derselben Säure, zweckmäßig des Natriumsalzes, ein. 1 l gesättigte Lösung von milchsaurem Natron mit z. B. 140 g Milchsäure versetzt, ist ein vorzügliches Fällbad für das Zentrifugenspinnverfahren, welches eine befriedigende Abzugsgeschwindigkeit gestattet (D. R.-P. 274550, franz. Patent 454011, belg. Pat. 253454, brit. Pat. 2992/1913, österr. Pat. 61811, schweiz. Pat. 62315). Die erste österreichische Glanzstoff-Fabrik A. G. in St. Pölten arbeitet nach dem österreichischen Patent 63635 mit einem Gemisch von Salz, besonders Sulfat und Schwefelsäure so, daß gegenüber älteren Verfahren die Menge des Neutralsalzes gegenüber der Schwefelsäure erhöht wird. Sie spinnt bei 45—50° C und hält die infolge Zutretens der Natronlauge aus der Viskose stetig abnehmende Azidität des Bades so, daß sie noch unter der dem normalen Bisulfat eigenen Azidität bleibt und stets ein Ueberschuß an neutralem Sulfat vorhanden ist. Ist der Säuregehalt größer und spinnt man nicht stets Viskose von gleichem Reifungsgrade, so kommt es vor, daß das Endprodukt nicht so glänzend und rauher ist als sonst. Die Fäden werden mit steigendem Neutralsalzgehalt füllig und weich, während sie bei steigendem Ueberschuß an freier Säure über die halbgebundene Säure härter werden. Die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges. fanden weiter, daß man Rohviskose mit Schwefelsäure ohne Zusätze wie Glukose und andere organische Stoffe verspinnen kann, wenn man verhältnismäßig weit gereifte Viskose verwendet. Man läßt die Viskose 8 Tage bei 15—20° C ruhen, filtriert sie und preßt in Schwefelsäure von etwa 20 pCt., die auf 40° C erwärmt ist. Man wickelt auf Spulen auf und wäscht gleichzeitig oder später mit warmem Wasser, trocknet und entschwefelt in der bekannten Weise. Die Abzugsgeschwindigkeit soll 40 m betragen, man braucht kein besonders langes Bad, die normale Länge von 10—15 cm für das Bad ist ausreichend (franz. Patent 467164). Nach dem derselben Firma erteilten französischen Patent 467165 wird rohe Viskose, die der Phase C_{12}—C_{18} entspricht, in Schwefelsäure von 10 pCt. bei Temperaturen von 25° C oder höher oder in die Lösung einer anderen Mineralsäure von äquivalenter Konzentration gepreßt. Man verwendet aber nur eine kurze Spinnstrecke, die eine Länge von 3 cm hat. Bei junger Viskose ist die Säurekonzentration verhältnismäßig schwach zu wählen und die Temperatur herabzusetzen. Den Zusatz von Nitrosobasen zu neutralen oder sauren Fällbädern für Viskose empfahl B. Borzykowski (brit. Patent 12090/1913, franz. Patent 459125, belg. Patent 259137), während F. Steimmig billige alkalische Fällbäder dadurch erhalten will, daß er Lösungen neutraler Salze mit Ammoniaksalzen versetzt. Eine konzentrierte Kochsalzlösung mit einem Gehalt an nur 10 pCt. Ammoniumsulfat soll ein vollkommen brauchbares Fällbad ergeben (franz. Patent 458979, belg. Patent 257581, brit. Patent 11104/1913, schweiz. Patent 64191). Wird ein derartiges warmes Bad von hoher Konzentration angewendet und werden die Fäden danach einige Stunden der Luft ausgesetzt, so ist eine Nachbehandlung mit sauren Bädern zur vollständigen Zersetzung des Xanthogenats nicht mehr erforderlich (brit. Patent 5238/1914). Endlich sind hier noch zu erwähnen die Vorschläge von Brandenberger, der gereinigte Feuergase für das Spinnen von Xanthatfäden anwendet (franz. Patent 457633), von A. Chesnais, der unterphosphorige Säure in 5—20prozentiger Lösung bei 20—50° C (franz. Patent 463693) und von G. Lacroix, der ein Gemisch von Essigsäure und einem Salz, besonders essigsaurem Natron zur Fällung verwendet (belg. Patent 256901).

Um Viskoseseide und Kunstseide aus Nitrozellulose wasserfest und mit Seife und Alkalikarbonaten waschbar zu machen, setzen C. Shrager und R. D. Lance Metallresinate, besonders die Resinate von Zink und Magnesium in Mengen nicht über 20 pCt. den Spinnmassen zu. Die Kollodiummasse wird an der Luft versponnen, für die Herstellung der resinathaltigen Viskose wird statt wässeriger Natronlauge alkoholische verwendet, die Fällbäder sind die üblichen (franz. Patent 453652, brit. Patent 8283/1913, schweiz. Patent 64683).

Als letzte der in der Viskoseseideindustrie vorgeschlagenen Neuerungen ist zu erwähnen ein Verfahren von L. Ph. Wilson in Coventry zur Regenerierung von Polysulfidlösungen, welche zur Entfernung von Schwefel aus Viskoseseide gedient haben. Das Verfahren besteht darin, daß Glukose oder ein anderes organisches Reduktionsmittel, wie Stärke oder Dextrin, mit Alkalien oder Alkalikarbonaten oder löslichen Erdalkalien der zu regenerierenden Lösung zugesetzt werden und das Gemisch erhitzt wird. Auch Lösungen, die zur Denitrierung von Nitrozellulose gedient haben, können auf diesem Wege regeneriert werden (brit. Pat. 29711/1912).

(Fortsetzung folgt.)

Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung von Linoleumersatz und ähnlichen Stoffen.

Zusammengestellt von Dr. Kausch-Berlin.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
Hermann Pächter in Berlin	D. R.-Patent Nr. 236 (7. VII. 77.)	Maschine zur Anfertigung sogenannter gemusterter amerikanischer Ledertuche, bestehend aus einer Walze, um welche das zu kopierende Stück in seiner ganzen Länge aufgerollt wird und einer weiteren Walze, die zur Aufnahme des behufs Anfertigung eines Stückes Ledertuch — zunächst des Modelles — dienenden Unterstoffes bestimmt ist. Weitere Walzen und ein Firnismassenbehälter sowie eine Trommel zum Aufwinden der Stücke vervollständigen die Vorrichtung.

Erfinder oder Patentinheber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
Frederik Welton in Twickenham (England)	D. R.-Patent Nr. 725 (17. VII. 77.), Nr. 16 342 (22. XII. 80.) und Nr. 16 709 (24. II. 81.)	Man mischt festgewordenes Oel mit Kaurigummi und Harz. Dann wird Farbstoff, Bleiglätte, Mennige oder Kalk zugesetzt, Holzfaser zugesetzt und das Ganze gut gemischt auf dünnen Stoff oder Papier aufgebracht = Material für Wanddekoration.
Kurt Schwammkrug in Saalfeld i. Th.	D. R.-Patent Nr. 2010 (29. I. 78.)	Leinen wird mit Kleister und einem dünnen, durch etwas geschlemmte Kreide verdünnten Firnisüberzug auf beiden Seiten versehen. Dann wird das Ganze getrocknet, mit einem dicken Firnis versehen, in den geschnittene Kälberhaare, vermischt mit Woll- und Haarstaub, dicht eingeklebt werden. Diese werden dicht angedrückt und das Ganze getrocknet. Dann wird das Verfahren wiederholt = Teppichstoff „Linocrin".
Frederik Welton in Twickenham (England)	D. R.-Patent Nr. 12 908 (17. VI. 80.)	Zwischen Gewebe und Papier wird ein Kitt aus oxydiertem Oel, Farbe, Gummi, Harz und Terpentin gebracht = Material für Teppiche und Tapeten.
Kurt Schwammkrug in Saalfeld an der Saale	D. R.-Patent Nr. 26 609 (21. VIII. 83.)	Gemusterte oder bedruckte Gewebe aller Art werden zuerst mit einer durchsichtigen Masse aus Carragheenmoos, Sodalösung und Mangenfirnis behandelt, dann auf der gemusterten Seite mit Firnis und Lack überzogen, während die Rückseite entweder mittels einer aus in Benzin aufgeweichtem oxydierten Oel und Haaren, Wolle, Fasern oder Holzstaub aller Art bestehenden Masse bearbeitet wird = Cirolin, Wachstuchteppich.
Frederick William Hembry in London	D. R.-Patent Nr. 58 066 (18. XII. 90.)	Auf ein durch Drahtgaze oder durchlochtes Metallblech gebildetes Metallgerippe wird Linoleum oder eine andere halbplastische Masse derart aufgewalzt, daß die Masse durch die Maschen bezw. Löcher des Gerippes hindurchgepreßt und auf der Rückseite desselben breitgedrückt wird, worauf das Ganze mit einem dicken Anstrich von wasserdichter Farbe versehen wird = Material für Ankündigungsbilder und Fußbodenbelag.
Dr. Georg Schüler in Stettin	D. R.-Patent Nr. 58 318 (13. VI. 90.)	Schnelltrocknendes Linoleum, Linkrusta, Wachstuch oder dergl. werden aus oxydiertem Leinöl als Bindemittel dadurch erhalten, daß man Stoffe wie Chlorkalk, Chromsäure, Erdalkalisuperoxyde zusetzt und dann erhitzt.
John Brunswick Harton in Cleveland (Ohio)	D. R.-Patent Nr. 60 015 (29. I. 91.)	Aus Lederabfällen hergestelltes Lederpulver wird mit Leinöl, gebranntem Kalk und event. mit einer aus Harz oder Kolophonium und Petroleum entstehenden Mischung behandelt und die so erhaltene Mischung zwischen Eisen- und Stahlwalzen auf Jute oder Leinwand gepreßt = Fußboden-, Wand- und Deckenbelag.
Louis Grünert in Berlin u. Ernst Grünert in Wurzen	D. R.-Patent Nr. 66 388 (7. IV. 92.)	Holzstoff, Zellulose oder dergl. wird in eine endseits offene Füllform, die durch Scheidewände entsprechend der Musterung der herzustellenden Platten in Zellen geteilt ist, eingefüllt und nachher durch einen Ausstoßstempel, der mit den Zellwänden der Füllform entsprechenden Furchen ausgestattet ist, ausgestoßen, wonach die Vereinigung der so erhaltenen getrennten farbigen Prismen durch Druck erfolgt = Gemusterte Platten.
William George White in Deptford u. Herbert Edward Herry in Ladywell (Kent, England)	D. R.-Patent Nr. 66 875 (3. V. 92.)	Man trägt ein Gemenge von ungefärbter und gefärbter Seegrasfaser und eingedicktem Oel auf ein Grundgewebe auf = Wand- oder Fußbodenbelag.
Frau Emile Pierret in Vilvorde (Belgien)	D. R.-Patent Nr. 78 079 (12. IX. 93)	Mit einem mit Appreturmasse versehenen Gewebe wird gleichzeitig eine Bahn feinen Papiers (Seidenpapier) auf die Wickelwalze geleitet = Wasserdichter, nichtklebender Verpackungsstoff.
J. v. Gerken in Helsingborg (Schweden) und Ed. Zietz in Hamburg	D. R.-Patent Nr. 89 538 (25. VIII. 95.)	Nadelholznadeln werden mit öl-, fett- und farbstoffhaltigen Zusätzen vermischt und vor dem Auftragen dieser Mischung auf Stofflagen zerkleinert oder unzerkleinert durch Hitze (überhitzten Wasserdampf) u. durch Säuren aufgelockert und gebleicht = Fußbodenbelag.
J. C. M. Leuchlin und A. A. Hand in New-York	D. R.-Patent Nr. 91 068 (7. III. 94.)	Stoffbahnen oder Tafeln aus Holzfasern werden nach Anfeuchtung mit einer Lösung von Paraffin und Gasolin zusammengelegt und unter gleichzeitigem Drehen ein oder mehrere Male durch mit nachgiebigem Material bekleidete und nach Bedarf federnd gelagerte Walzen hindurchgeführt = Leder- bezw. Gewebeimitationen.
Franz Merck in Berlin	D. R.-Patent Nr. 91 238 (9. IV. 96.)	Fußbodenbelag, bei welchem mittelst einer aus Leim und Glyzerin hergestellten Unterschicht weich-elastisches Verhalten, vermittelst einer undurchlässigen Oberschicht wasserdichte Beschaffenheit erzielt wird.
Eugen Müller in Nürnberg	D. R.-Patent Nr. 93 792 (28. VIII. 95.)	Auf Seidenpapier wird eine Oel- oder Lackfarbe aufgetragen, dann der erste Auftrag nach dem Trocknen mit weiteren beliebig vielen Oel- oder Lackfarbenanstrichen verstärkt und event. verziert. Es bildet sich eine kräftige zähe Oel- bezw. Lackfarbenhaut, die mittelst eines Klebemittels (Oel-, Harzkitt, Kleister) in Bahnen oder Blättern auf Flächen, z. B. Fußböden oder Wandflächen, befestigt wird = Farbenhautbelag für Flächen.
J. v. Gerken in Helsingborg (Schweden) und Ed. Zietz in Hamburg	D. R.-Patent Nr. 97 206 (15. XII. 96.), Zusatz z. Patent Nr. 89 538	Die Nadeln werden bei dem Verfahren des Hauptpatentes in erhitztem Zustande zermahlen = Fußbodenbelag und dergl.
Rheingauer Dünger und Farbwerke Dr. Dietrich & Brockhues in Oberwalluf	D. R.-Patent Nr. 97 932 (9. VII. 97.)	Geröstetes Leder in zerkleinertem Zustande wird zur Herstellung eines Linoleumersatzes verwendet.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
Brüder Holtschmidt in Braunschweig	D. R.-Patent Nr. 98 711 (29. X. 97.)	Einem Gewebe (aus Jute oder Leinen) wird in gespanntem Zustande eine fließende Papiermasse von beiden Seiten getrennt zugeführt und dann das Ganze gewalzt = für Säcke geeigneter Stoff.
Hermann Wassermann und Albert Wassermann in Burg bei Gleuchau	D. R.-Patent Nr. 101 916 (2. III. 98.)	Pappe aus filziger, mit Leinölfirnis getränkter Papiermasse wird mit einem großmaschigen Gewebe unterklebt = Fußboden- oder Wandbelag.
Karl Friedrich Erhardt in Blasewitz bei Dresden	D. R.-Patent Nr. 103 327 (1. II. 98.)	Man vereinigt eine aus körnigen und faserigen Abfällen (z. B. Sägespänen und Flachswerg) und einem erhärtbaren Klebemittel (Leimlösung) gebildete Schicht mit zwei biegsamen Deckschichten (Segeltuch, Leder) = Elastisch-biegsame Platten.
F. Alt in Nürnberg	D. R.-Patent Nr. 108 882 (11. VI. 99.)	Nach Art des Stereotypverfahrens werden nacheinander in Negativmatrizen zunächst eine die Oberfläche der Wandbekleidung bildende durchscheinende Seidenpapierschicht, sodann Papierlagen mit ausgesprochener Färbung und schließlich schwarzes Fließpapier eingetrieben = Reliefartig verzierte ledererartige Wandbekleidungen.
Franz Gatzsche in Freiberg in Sachsen	D. R.-Patent Nr. 111 287 (18. V. 99.)	Filziges Gewebe wird mit einer Lösung von Wachs, Leim, Wolframsäure, Leinöl, Ocker und Bleiglätte bei 80° C völlig getränkt und zwischen Walzen gepreßt = Linoleumteppich.
Wirth & Co. in Frankfurt a. M. und Berlin	D. R.-Patent Nr. 111 654 (28. XII. 98.)	Man tränkt fertige Filze oder Gewebe mit Linoleumzement, der in flüssigen Lösungsmitteln gequollen und zu einer Emulsion verrieben und verflüssigt ist, verdunstet das flüchtige Oel und verdichtet das so erhaltene Produkt = Kunstleder.
L. P. Hvild, Simon Ammundsen und E. Aug. Rasmussen in Kopenhagen	D. R.-Patent Nr. 121 209 (21. XI. 99.)	Harz und Pflanzenöl werden zusammengeschmolzen, mit einem Ueberschuß an Kalk aufweisenden Kaseinkalk zu einer homogenen Masse gemischt, mit Korkmehl oder dergl. zusammengeknetet, in Platten geformt und geknetet = Linoleumersatz.
A. Mayke u. Firma M. Langheinrich in Cottbus	D. R.-Patent Nr. 122 064 (23. XI. 98.)	Zur Herstellung eines Stoffes für Fußbodenbelag wird feinfaserige Holzwolle, die durch Zerreißen von zu Blöcken und dergl. gepreßtem, lediglich durch mechanische Zerkleinerung von Holz hergestelltem Holzstoff (Holzschliff, Holzmehl) mittels Reißmaschinen erhalten wird, verwendet. Diese Holzwolle wird mit Leinöl oder dergl. vermischt und die Masse nach dem Aufstreichen auf ein Gewebe getrocknet und oxydiert.
Joseph Phillipps und Pierre de Troussures in Paris	D. R.-Patent Nr. 151 813 (11. VIII. 03.)	Dünne Korkscheiben werden, nachdem sie mit geeigneten Lösungsmitteln von Gummi- und Harzstoffen befreit sind, lediglich unter Anwendung von Druck (Walzwerk, hydraulische Presse, Hammerwerk) mit Gewebe vereinigt = Korkgewebe.
Raoul Adrien Grimoin-Sanson in Paris	D. R.-Patent Nr. 164 224 (6. VII. 04., U. Pr. 15. I. 04.)	Kork wird in Form dünner Blätter mit einer aus Benzin, Terpentin oder Schwefelkohlenstoff, Glyzerin, Paragummi und Salzsäure bestehenden Mischung ausgelaugt und alsdann auf Gewebe mit einem aus Petroläther, Kautschuk und Aceton bestehenden Klebmittel befestigt = Korkgewebe.
Erik Vilhelm Clausen in Norre Nebel und Carl Arent Hellmann in Skelskör, Dänem.	D. R.-Patent Nr. 175 414 (25. X. 02.)	Als Bindemittel für die Füllmasse (Kork, Lederabfälle) wird ein Gemisch von Alkalialbuminat und Alkalikaseinat verwendet = Linoleumähnlicher Stoff.
Dr. A. Kronstein in Karlsruhe	D. R.-Patent Nr. 180 621 (15. XII. 01.)	Holzöl oder Gemische dieses mit anderen trocknenden Oelen bezw. Harzen sowie Gemische von Holzöl, Oelen und Harzen werden durch Erhitzen zum Gerinnen gebracht und die zerkleinerte feste Masse wird nach dem Vermischen mit Korkpulver, Farbkörpern usw. durch heiße Walzen in eine zusammenhängende Masse übergeführt und gleichzeitig auf eine Stoffbahn aufgetragen = Alkaliwiderstandsfähiges Linoleum.
Everhard Porten in Stöckheim (Post Pullheim bei Köln)	D. R.-Patent Nr. 185 182 (2. XI. 05.)	Die Linoxynmasse und Harzmasse wird mit einem aus dem Mark und den Stengeln der Helianthuspflanzen gewonnenen Mehl in bekannter Weise auf Linoleumdeck- bezw. -grundmasse verarbeitet.
Dr. A. Kronstein in Karlsruhe	D. R.-Patent Nr. 204 398 (28. XII. 06.)	Trocknende Oele (außer Holzöl) werden im Vakuum durch fraktionierte Destillation von ihren festen Fetten befreit, das so gewonnene Dickol wird durch Erhitzen zum Erstarren gebracht und in üblicher Weise auf Linoleum verarbeitet.
Joseph Michael in Berlin	D. R.-Patent Nr. 205 770 (31. VIII. 07.)	Faserstoffen wird Oelkautschuk (Faktis) in der Weise zugesetzt, daß er vor der Gerinnung mittels Kühlung flüssig gehalten und in feinster Verteilung auf den Faserstoff aufgebracht wird. Der Oelkautschuk wird dadurch gewonnen, daß dem nur kurze Zeit erhitzten Oele eine heiße flüssige Schmelze von Harz und Schwefel unter fortgesetzter Zufuhr von Luft zugesetzt wird. Setzt man dem Oelkautschuk während seiner feinen Verteilung auf der Faser kleine Mengen eines Vulkanisiermittels (Chlorschwefel) zu und erhitzt die Masse zwischen (erhitzten) Walzen, so wird eine besonders feste Masse erzielt = Linoleumersatz.
Joseph Michael in Berlin	D. R.-Patent Nr. 209 780 (24. X. 07.), Zusatz zu Patent Nr. 205 770	Vorrichtung zur Herstellung des Linoleumersatzes nach Patent Nr. 205 770, gekennzeichnet durch einen am oberen Eingang mit einer Verteilungsvorrichtung für den Faserstoff, am unteren Ausgang mit Walzwerken und sich daran anschließenden heizbaren Mundstücken versehenem Kasten, in dem der Grundstoff (Faserstoff) freischwebend als lockeres Band zwischen den sich entgegengesetzt drehen-

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
		den Schleiern des fein zerstäubten Oelkautschuks geführt wird, während noch besondere Zerstäuber vorgesehen werden können, durch die dem letzteren vor dem Auftreffen auf den Faserstoff ein Vulkanisiermittel in feinster Verteilung zugeführt wird.
Eduard Dyckerhoff in Hannover	D. R.-Patent Nr. 226 519 (16. VIII. 08.), Zusatz zu Patent Nr. 205 770	Dem Grundstoff wird flüssig gehaltener vulkanisierter Teer oder ein vulkanisiertes, noch flüssig gehaltenes Gemenge von Oel und Teer in feinster Verteilung zugesetzt, wobei die Vulkanisierung des Bindemittels durch Zusatz fein verteilter Metalle oder Oxyde beschleunigt und durch Zugabe von Stoffen wie Paraffin und Phenol unterbrochen werden kann = Linoleumersatz.
Eduard Dyckerhoff in Hannover	D. R.-Patent Nr. 226 520 (15. II. 10.), Zusatz zu Patent Nr. 205 770	Beim Vulkanisieren des Teers im vorhergehenden Verfahren wird Teeröl oder diesem in seiner Zusammensetzung gleichkommende Mischungen zugesetzt = Linoleumersatz.
Anna Weber geb. Bentmann in Köln a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 228 888 (5. IX. 09.) und Nr. 236 337 (3. VII. 10.)	Zwecks Herstellung eines Fußbodenbelages wird Viskoselösung im Gemisch mit Füllstoffen bezw. Frucht- oder Stärkemehl und event. Glyzerin mit Fett oder Oel auf ein Gewebe aufgebracht.
Carl Georg Ernst Werner in Bremen	D. R.-Patent Nr. 229 056 (7. I. 08.)	Der Linoleummasse wird künstlich hergestellte kohlensaure Magnesia zugesetzt = schwer brennbares Linoleum.
Dr. Karl Josef Polony in Klosterneuburg (Niederösterreich)	D. R.-Patent Nr. 235 258 (2. II. 10.)	Als Füllstoff bei der Linoleum-, Linkrusta-, Maurallin- und dergl. Herstellung werden entkörnte Maiskolben und gegebenenfalls noch die Maisstauden und Wurzeln nach entsprechender Vermahlung verwendet.
James Allen Ross in Dorchester (V. St. A.)	D. R.-Patent Nr. 258 103 (5. XI. 11.)	Papierbogen für Wandbekleidung, bestehend aus Körner (Sägemehl oder dergl.) enthaltendem und diese bedeckenden Papierrohstoff, so daß die Oberfläche des Papiers eine unregelmäßige, rauhe oder kieselsteinartige Oberfläche aufweist.
Dr. Werner Esch in Hamburg	D. R.-Patent Nr. 258 650 (20. IV. 12.)	Vulkanisierte Kautschuk-, Guttapercha- oder Balatasubstanz wird mit Linoleumzement heiß vermischt, Füll- oder Farbstoffe werden zugesetzt und das Ganze wird auf eine Art Linoleum verarbeitet.

Verfahren zur Herstellung plastischer Massen.

Zusammengestellt von Dr. S. Halen.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
Eugenio Rossini in Piacenza (Ital.)	D. R.-Patent Nr. 239 586 (15. I. 10.)	Die in bekannter Weise durch Waschen entfetteten Knöpfe aus Dumpalmennuß wird in einer Natriumaluminatlösung gebleicht und sodann event. in Kaliumpermanganatlösung gebracht und in diesem Falle nach abermaligem Waschen mit einer Natriumbisulfitlösung nachbehandelt, worauf sie mit einem Lack überzogen werden = gereinigte und entfettete Knöpfe aus Dumpalmennuß.
Dr. Gustav Koller, Dr. Julius Herbabny und Dr. Oskar Jolles in Wien	D. R.-Patent Nr. 243 347	Den durch Lösen des Blutkuchens in Alkalien und Fällen mit Säure erhaltenen Niederschlag vermischt man mit sulfurierten Oelen und gegebenenfalls mit einer Kautschuklösung und behandelt ihn nach Zusatz von Füllmitteln mit Formaldehyd = plastische Masse.
Reis- und Handels-Aktiengesellschaft in Bremen	D. R.-Patent Nr. 245 325 (28. XII. 10.)	Bei der Herstellung von Linoleum-, Linkrusta- oder dgl. Massen werden als Füllstoff gemahlene oder gepulverte Reishülsen und event. noch Kork- oder Holzmehl verwendet.
Rudolf Rausch in Wien	D. R.-Patent Nr. 245 726 (20. XII. 10.), brit. Patent Nr. 6378/1912	Die aus entfetteten, mittels Bürsten mechanisch gereinigten, gewaschenen, gefärbten und sodann gepreßten Horn- und Klauenabfällen bei 100—150° und 150—200 Atm. hergestellten Platten werden aufeinanderfolgend in eine Lösung von Weinsteinsäure bezw. in Glyzerin gelegt und sodann unter Erwärmen auf 40—50° nochmals gepreßt = Ersatz für Schildpatt, Horn oder dgl.
Frau Anna Spiller in Wien	D. R.-Patent Nr. 247 734 (22. VI. 11.)	Der von seiner Verwitterungskruste befreite Kopal wird durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff erweicht und in luftdicht schließenden Preßformen unter Druck einer gleichmäßigen Hitze ausgesetzt = bernsteinähnliche Masse.
Firma S. Diesser, chem. Laboratorium und Versuchsstation für Handel und Industrie in Zürich	D. R.-Patent Nr. 250 281 (6. VIII. 10.)	Dem aus der Lösung von Albumin in Ameisensäure erhältlichen Produkt werden dadurch elastische Eigenschaften verliehen, daß man ihm aus der Wechselwirkung von Phenolen mit Aldehyden — gegebenenfalls bei Gegenwart von Kontaktsubstanzen — entstehende Kondensationsprodukte einverleibt.
Josef Metz in Wien	D. R.-Patent Nr. 250 282 (20. VII. 11.)	Man stellt Verschlußkapseln, die im angefeuchteten Zustande auf die Gefäßverschlüsse aufgebracht werden und diese nach dem Trocknen luftdicht abschließen, aus einer aus Gelatine, Glyzerin, Harzen und Härtemitteln bestehenden Masse her.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
Albin Baer in Potsdam	D. R.-Patent Nr. 253 377 (19. VII. 11.)	Man verschmilzt Asphalt oder Harze, Lösungsmittel (Petroleum oder dgl.), Kalk oder andere Oxyde, Schwefel oder Schwefelverbindungen mit gepulvertem Natriumsilikat zu einer homogenen Masse und setzt dieser event. noch Oele, Teere, Farben, Füll- oder Erhärtungsstoffe zu = plastische Masse.
Dr. Otto Eberhard in Heidenau bei Pirna	D. R.-Patent Nr. 256 753 (14. II. 11.), brit. Patent Nr. 3042/1911	Gegenstände werden durch Koagulierung von Viskose in einem heizbaren Druckgefäße hergestellt, und zwar unter Aufrechterhaltung eines Druckes, der mindestens so groß ist, daß er die Ausdehnung etwa eingeschlossener Gase ausgleicht und der höher ist, als die jeweilige Spannung der sich bildenden Dämpfe.
J. Bahret in Stuttgart	D. R.-Patent Nr. 257 065 (16. II. 11.)	In Azeton gelöster Kopal wird event. nach Zusatz von Farbstoffen so lange erhitzt, bis alles Azeton verflüchtigt und die Masse geschmolzen ist, worauf diese in Formen gegossen und darin unter Preßdruck erkalten gelassen wird = bernsteinähnliche Masse.
Dr. Gustav Ottomar Heinsius von Mayenburg in Dresden	D. R.-Patent Nr. 265 219 (22. III. 12.)	Entwässertes Wollfett wird mit einer Lösung von Rohkautschuk in Benzin vermischt, die Masse bis zur völligen Verdunstung des Kautschuklösungsmittels erhitzt und nach Zusatz eines ätherischen Oeles abgekühlt = eine beim Schlagen zwischen erwärmten Flächen unter Luftzutritt federwolkenartige Gebilde abstoßende Masse.
Karl Scherrer in Frankfurt a. M.	D. R.-Patent Nr. 265 220 (10. I. 11.), brit. Patent Nr. 636/1912, schweiz. Patent Nr. 60 126	Gemahlene Naphtholrückstände (sogen. Naphtholpech) werden event. mit heißem Wasser ausgelaugt und mit Füllmitteln erwärmt, gepreßt und erforderlichenfalls vulkanisiert = plastische Massen.
Thomas Daniel Kelly in Southend-on-Sea (Engl.)	D. R.-Patent Nr. 266 957 (16. IV. 12.), franz. Patent Nr. 444 963	Ein durch Erhitzen von Torf, Pflanzensamen, Samenhülsen oder dgl. mit Wasser oder ohne Zusatz eines Alkalis unter Druck erhaltener Extrakt von salbenartiger Konsistenz wird nach dem Abfiltrieren von den ungelöst gebliebenen Bestandteilen mit vegetabilischen oder mineralischen Oelen bei Gegenwart von Kalk- oder Magnesiazement erhitzt = Gummiersatz.
Franz Goertz in M.-Gladbach	D. R.-Patent Nr. 273 193 (29. V. 13.)	Zu einer Lösung von Kolophonium in Benzin werden Wasserglas und Chlormagnesium gesetzt und sodann werden Füllmittel wie Kuhhaare und Lederspäne in die Masse eingerührt = zum Ausballen von Schuhwerk geeignete elastische Masse.
Dr. Leon Lilienfeld in Wien	Oesterr. Patent Nr. 47 237	Chinesisches Holzöl bezw. Holzölfettsäuren oder deren Substitutionsprodukte, Ester oder Salze werden mit Amido- oder Hydroxylderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe od. deren Abkömmlinge in Gegenwart von Kondensationsmitteln behandelt = plastische Massen.
Dr. Leon Lilienfeld in Wien	Oesterr. Patent Nr. 47 238 1. Zusatzpatent zu Patent Nr. 47 237	Im vorhergehenden Verfahren wird das Holzöl usw. durch andere Oele und Fettsäuren oder deren Ester mit höheren Alkoholen ersetzt = plastische Massen.
Dr. Leon Lilienfeld in Wien	Oesterr. Patent Nr. 47 239	Man mischt ungereinigte oder gereinigte Viskose oder ein Schwermetallsalz dieser mit den Produkten der österr. Patente Nr. 47 237 und 47 238 (siehe oben) und eventuell mit Bindemitteln oder weichmachenden Stoffen = plastische Massen.
Kaspar Winkler in Zürich	Oesterr. Patent Nr. 47 601	Getrockneter Torf wird mit Mineralsäuren, wässerigen Salzlösungen oder Gemischen beider getränkt und getrocknet und mit in gleicher Weise vorbehandelten pflanzlichen oder tierischen Faserstoffen gemengt; hierauf wird die Masse mit an Linolein und Linolsäure reichen Oelen, Holzölen bezw. den daraus abgeschiedenen Fettsäuren, die durch Schwefel und solchen abgebende Stoffe in Faktis oder durch Sauerstoff abgebende Stoffe in Oxysäuren verwandelt sind, vermischt und denselben basische Metallkarbonate, event. auch bituminöse Kohle zugesetzt, dann wird hoch erhitzt und unter starkem Druck erkalten gelassen = Baukonstruktionsteile.
Königl. Bernsteinwerke in Königsberg i. Pr.	Oesterr. Patent Nr. 47 678	Kleinen, durch mehrfaches Schlämmen in Laugen und wässerigen Salzlösungen von verschiedenem spezifischen Gewichte preßfähig gemachten Rohbernsteinstücken werden Farbstoffe vor dem Pressen zugesetzt = gefärbte Hornbernsteine.
Ferdinand Freiherr zu Aichelburg in Villach	Oesterr. Patent Nr. 48 533	Aus Gemengen von Leim oder Gelatine mit Glyzerin unter Verwendung bekannter Fällmittel (Tannin, Formaldehyd, Chromsalze) und einer löslichen Aluminiumverbindung (außer Azetat), die vor dem oder gleichzeitig mit dem Fällmittel zugesetzt wird, wird eine kautschukähnliche Masse erzeugt.
George Metcalfe in New-Plymouth (Neu-Seeland)	Oesterr. Patent Nr. 48 995	Ein mit einer pulverisierten harzigen Substanz bestreutes faseriges Material wird unter Erwärmen gepreßt und dann geknetet = gegen Durchlochung widerstandsfähige Masse.
Robert John Culdwell in Southampton, Fritz Pfleumer in London u. Firma Pneumatic Syndicate Limited in London	Oesterr. Patent Nr. 48 996	Ein erhitztes Gelatine-Glyzeringemisch wird durch Umrühren oder Schlagen mit einem Gas in Schaum verwandelt und dieser mit einem in Gegenwart von Sauerstoff gerbenden Stoff unter Zusatz eines neutralen Gases oder eines reduzierenden oder saueren Stoffes behandelt = elastischer, zelliger schwammiger Stoff.
Dr. Leon Lilienfeld in Wien	Oesterr. Patent Nr. 49 651	Viskoseschichten oder -massen werden durch Zusatz von Ammoniakseifen (z. B. Ammoniumoleat) oder Ammonium- oder Alkaliverbindungen der Fettsulfosäuren (z. B. Türkischrotöl, Turkonöl usw.) in

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
		einer Menge, die zum mindesten der Hälfte der angewendeten Zellulose entspricht, geschmeldig gemacht.
Dr. Adolf Hof in Witten-Ruhr und Anton Pieper in Schmallenberg i. V.	Oesterr. Patent Nr. 49 983	Hareartige Bindemittel werden mit erhiteten Füllstoffen und einer polymerisierbaren Flüssigkeit (hochsiedende Kohlenwasserstoffe, harzsaure Salze) gemischt, lange und stark (300° C) erhitet und unter Luftabschluß zur Atomumlegerung gebracht = Formmassen.
Firma Taussig & Wolf in Wien	Oesterr. Patent Nr. 50 144, Zusate e. Patent Nr. 46 379	Die gefirnißten und getrockneten Waren aus Meerschaummasse werden vor dem Brennen im geschlossenen Ofen in einer warmen Lösung von Kopal, in Terpentin oder in einem warmen Zinkfirnisbad getränkt, so daß sie nach dem Brennen erhöhte Glasur eeigen.
Walter Krepowski in Charlottenburg	Oesterr. Patent Nr. 53 321	Von fiber- oder faserigem Material (aus Zellstoff, Baumwollpapier) und Metallsaleen erhaltene Massen werden geschliffen, vorher jedoch einem warmen oder kelten Luftstrom ausgesetzt.
Hans Peter Rasmussen in Dunedin (Neu-Seeland	Oesterr. Patent Nr. 55 651	Man mischt Fülletoffe, Schwefel, Schellack und eine kleine Menge elastisches Erdharz (Elaterit) = Isoliermasse.
Chemische Fabrik Heidenau, G. m. b. H. in Heidenau b. Dresden	Oesterr. Patent Nr. 56 757, franz. Patent Nr. 439 332	Die Koagulierung von Zellulosexanthogenet wird in einem heizbaren Druckgefäß und zwar unter einem Druck, der der Ausdehnung etwa eingeschlossener Gase das Gleichgewicht hält und höher ist, als die jeweilige Dampfspennung der eich bildenden Gase durchgeführt = plestische Masse.
The International Refrigeratung Insuletor Syndikate Limited in Paisley (Schottlend)	Oesterr. Patent Nr. 56 854	Holzkohleteilchen für Isoliermassen werden gewonnen durch Verkohlen von Holzsägemehl, Dreh-, Bohr- oder Hobelspänen.
Leonherd Pink in Berlin	Oesterr. Patent Nr. 56 855	Man mischt gebrannten Magnesit, Phosphorsäure, Füllstoffe und Oelsäure = fugenloeer Bodenbelag.
Joseph Feldschmidt in Wien	Oesterr. Petent Nr. 58 106	Platten aus Holestoff, Pappe oder Gemischen aus Holz- oder Feserstoff werden vor oder nach der Formgebung einige Minuten in eine siedende Mischung von Oelfirnis und syrischem Asphalt mit Zusate von 10 Prozent Sikkativ getaucht, dann bei 100—125° C mindestens 24 Stunden getrocknet und gepreßt.
Albin Beer in Potsdam	Oesterr. Patent Nr. 58 735, frenz. Petent Nr. 443 923	Asphalt oder Harze, Lösungsmittel (Petroleum oder dgl.), Kalk oder andere Oxyde, Schwefel oder Schwefelverbindungen werden mit Natriumsilikat su einer homogenen Masse verkocht und dieser event. noch Oele, Teere, Farben, Füll- oder Härtungsmittel zugesetzt = plastieche Messe.
Dr. phil. Bela Lech in Wien	Oesterr. Patent Nr. 59 128, brit. Patent Nr. 6031/1912	Holemehl oder Sägespäne werden eunächet mit alkalischen Lösungen von den Hareen und Gummis befreit, sodann aus den Lösungen die Harze und Gummis durch verdünnte Säuren abgeschieden, die Harze und Gummi gelöst oder emulgiert und dem Holzmehl oder den Sägespänen wieder zugesetzt und das Emulgiermittel abgepreßt = künstliche Masse.

(Fortsetzung folgt.)

Petroleum in fester Form.

Von Dr Ludwig Behrend-Wiesbaden.

Seit Jahren machen sich besonders in Englend und Amerika Bemühungen geltend, Petroleum in ähnlicher Weise wie es mit Spiritus geschieht, zu verfestigen. Aehnlich wie beim Hartspiritus beabsichtigte man eine handliche Form des Petroleums für den Hausbedarf als Feueransünder oder eum Heleen kleiner Kochepparate eu schaffen und zwar wie dort, indem man herte Seifen aus Stearin oder Harzen als Grundlage verwandte. Eine Uneahl von Patenten aller Länder geben ein Bild von den mehr oder weniger geschickten Bemühungen der Erfinder zum ersehnten Ziel zu gelengen und insgesamt gewinnt man den Eindruck, daß wenig neue Ideen in dieses Gebiet hineingetragen wurden und sehr viel Phantasie laienhafter Betätigung den Mangel an chemischem und technologischem Verständnis verdeckend an der Arbeit war. Nach dem Amerik. Petent 641 962 mischt man etwa 91 pCt. Petroleum mit 7 pCt. Kernseife und 2 pCt. Stearin, erhitzt des Gemisch bis Seife und Stearin geschmolzen sind, läßt abkühlen und fest werden. Das D. R.-Patent 151 594 löst etwe 10 pCt. einer harten mit 500—600 pCt. Natriumsilikat beschwerten Natronseife in Petroleum auf. Ebenso soll durch Seife aus Wollfettsäuren nach D. R.-Petent 95 902, durch solche aus Kolophonium, Aetznatron und späterem Ausfällen durch Säure nech D. R.-Patent 169081 die Verfestigung bewirkt werden. D. R.-Patent 174712 löst Seife in den Oelen auf und salet dieselbe später aus. Die D. R.-Patente 169 081, 174 712 und 176 366 verwenden Leim, den sie in Wasser gelöst mit dem Oel emulgieren und dann durch Tannin, Formaldehyd oder anderen leimfällenden Substanzen härten. D. R.-Patent 190623 stellt feste Massen aus Petroleum und Magnesie her, während D. R.-Patent 199 169 aromatische Amidoverbindungen in Oel gelöst mit Formaldehyd behandelt. Nach dem D. R.-Patent 273 314 soll Petroleum mit einer Leimlösung emulgiert, dieser Masse Reishülsen, Gras, Kohlenstaub etc. als Füllmittel einverleibt und dann das ganze durch Eisenvitriol gehärtet werden. Verschiedentlich versuchte man die Festigung der Oele euch durch Zusete von porösem Material wie Torf und Braunkohlenabfälle mit Gips, usw. eu erreichen ohne dabei eu berücksichtigen, daß man ein meist sehr niederwertiges dafür aber um so kostspieligeres Brennmateriel erzielte.

War im Anfeng der Bemühungen zur Lösung der Frage einer Petroleumverfestigung, wie einleitend erwähnt, die Gewinnung solcher Stücke vorzugsweise für den Hausgebrauch beabsichtigt, so richtete sich in den letzten Jehren das Interesse in erster Linie auf die Herstellung von Petrolbriketts für Feuerungszwecke in der Industrie, Schiffahrt etc. ganz besonders durch den gewaltigen Aufschwung der Petroleumgewinnung und die immer größer werdende Verwendung dieses Stoffes als Heizöl. Die Notwendigkeit für letzteren Zweck besonders konstruierte Vorrichtungen eu schaffen, die Unmöglichkeit gleichzeitig feste Brennstoffe zu verwenden, die Notwendigkeit besonderer Tankwagen für die Beschaffung des Oeles und die durch die Leerfracht auf dem Rückwege erhöhten Frachtkosten und endlich die Gefahr eines flüssigen Brennstoffes auf Schiffen bei einer Kollision oder im Seekampf waren gewichtige Gründe, um dem Oelbrikett das Wort eu reden und besonders in England gaben diese den Anlaß zu ernsthafter Bearbeitung der Frege.

In Nr. 22 der Zeitschrift „Schiffbau" 1913, sowie „Prometheus" Nr. 1228 vom 10. Mai 1913 finden sich zwei kurze Abhandlungen über den in Frage stehenden Gegenstand, welche nachstehend kurz wiedergegeben seien. Petroleumbriketts. Die allgemeine Einführung der Oelfeuerung wird sich nicht so schnell vollziehen, wie vielleicht erwartet werden dürfte, denn die Umänderung der Heizanlagen und die Unterbringung des flüssigen Brennstoffes erfordern kostspielige bauliche Veränderungen der Kohlendampfer, auch macht sich bei starkem Schlingern des Schiffes die Bewegung der Flüssigkeit in unangenehmer Weise bemerkbar. Daher haben englische Schiffseigentümer auf einer Versammlung beschlossen, zur Verwendung von Petroleumbriketts überzugehen, bei denen der Lager-

raum sich sehr günstig ausnutzen läßt, sie verbrennen langsam und gleichmäßig, sind leicht herzustellen und zu handhaben. Eine Explosionsgefahr ist nicht zu befürchten, da sich unter der Einwirkung der Hitze keine brennbaren Gase bilden, auch flüssiges Petroleum nicht ausschwitzt. 1 Tonne festes Petroleum erzeugt die gleiche Wärme wie $2^1/_2$ t Kohle; die Ersparnis an Brennstoff wird daher recht erheblich sein.

Die Masse der Briketts wird durch Kochen des Rohöles mit einer bestimmten Menge Stearinsäure und Versetzen mit einer Lösung von Aetznatron hergestellt; sie läßt sich zu Briketts formen. Sie wird mit der Zeit härter und erreicht eine große Druckfestigkeit."

Feuerungstechnik. Festes Oel für Schiffskessel. „Oel als Heizmaterial für Schiffskessel zu verwenden ist bereits seit längerer Zeit mit gutem Erfolg ausprobiert worden. Besonders auf Motorschiffen wird neuerdings auch das Triebmittel für bestimmte Hilfsmaschinen in Dampfkesseln mittels Oel erzeugt. Freilich bedarf es bei dieser Feuerungsart besonderer Einrichtungen, welche auf einem mit Kohlenfeuerung versehenen Schiffe nur unter Aufwendung größerer Kosten eingebaut werden können.

Neuerdings tritt wieder die Frage auf, Oel in festem Zustande als Kesselfeuerung zu verwenden, und zwar geht diese Bewegung von englischen Reedern aus, die ausgedehntere Versuche mit festem Petroleum machen wollen, besonders da auch die Petroleumbriketts auf einfache Weise hergestellt werden können. Das Rohöl wird gekocht und diesem eine bestimmte Menge Stearinsäure unter Hinzufügung von in Alkohol gelöster kaustischer Soda zugesetzt. Nach dem Erkalten dieses Gemisches erhält man eine durchscheinende Masse, ähnlich der Glyzerinseife, welche genügende Festigkeit zur Herstellung von Briketts in beliebiger Form besitzt und weder bröckelt noch stäubt. Die Briketts haben außerdem die Eigenschaft, daß sie langsam und gleichmäßig infolge ihrer homogenen Struktur verbrennen und unter dem Einfluß der Witterung nicht leiden. Die Wärmentwicklung einer Tonne Oelbriketts soll der von 2,5 t Kohlen gleichkommen. Aus diesem Grunde ist es möglich, den Aktionsradius der Schiffe erheblich zu vergrößern, bezw. den Bunkerraum zum Teil für andere Zwecke nutzbar zu machen.

An der Hand von Versuchen haben englische Ingenieure für die Hin- und Rückfahrt zwischen England und Amerika eine Mindestersparnis von 60000 Schilling festgestellt und sie sprechen sich daher zugunsten dieser Art Verfeuerung aus folgenden Gründen aus: 1. Es sind keine wesentlichen Aenderungen an den vorhandenen Kohlenfeuerungen notwendig; die Bunker bedürfen keiner besonderen Einrichtung. 2. Die Petroleumbriketts brennen in den Kohlenfeuerungen sehr gut. 3. Die Heizkraft derselben ist sehr groß. 4. Entzündbare Gase entwickeln sich unter Einwirkung der Hitze in den Feuerungen nicht. 5. Die Briketts brennen langsam durch, ohne flüssig zu werden, entwickeln kein Geräusch und hinterlassen keine Rückstände, ein ganz wesentlicher Vorteil gerade für Schnelldampfer mit ihrem ungeheueren Kohlenverbrauch. 6. Die regelmäßige Form der Oelbriketts gestattet eine bequeme Unterbringung in den Bunkern und demnach eine gute Ausnutzung derselben. 7. Die Briketts erhärten mit der Zeit und erreichen eine große Festigkeit. 8. Infolge der größeren Heizkraft werden die Schiffahrtsgesellschaften eher geneigt sein, die Geschwindigkeit ihrer Schiffe zu erhöhen, ohne eine Ueberschreitung der früheren Kosten befürchten zu müssen. Sollten alle diese Vorteile sich in vollem Umfange bei weiteren Versuchen bestätigen, so dürfte immerhin die allgemeinere Einrichtung dieser neuen Feuerungsmethode bevorstehen, da die Verwendung von flüssigem Brennstoff auf vorhandenen Schiffen umfangreiche Aenderungen nach sich zieht. — —

Aus Vorstehendem erhellt das Interesse an Oelbriketts als Heizstoff für Schiffsdampfkessel, bei denen die Oelheizung schon längere Zeit in ausgedehntem Maß Verwendung findet, doch sei bemerkt, daß auch den Stearinseifebriketts die erwähnten guten Eigenschaften nicht eigen sind. England besonders ließ es sich angelegen sein, auf dem ganzen Erdenrund die nötigen Oelquellen in seinen Besitz zu bringen, um jederzeit unabhängig vom Ausland seinen Kriegsschiffen die notwendige Nahrung für die mit Oel geheizten Schiffe sicherstellen zu können. Den großen Vorteilen der Oelheizung, schnelle Bereitschaft, weiterhöhter Aktionsradius, große Raumersparnis an Bunkern und Rauchlosigkeit stehen aber folgende Nachteile, die teilweise schon in den oben wiedergegebenen Abhandlungen erwähnt werden, gegenüber: 1. Müssen die bisherigen Rostfeuerungen für den flüssigen Brennstoff umgebaut werden, was zur Bedingung hat, daß stets genügende Mengen Oel zur Verfügung stehen, da feste Brennstoffe neben dem Oel nicht zu benutzen sind. 2. Sind für den Fall einer Kollision, sei es durch Zusammenstoß oder Schußverletzung, die Oelbehälter eine große Gefahr, da das Oel auslaufen und in Brand geraten kann und das Schiff dadurch oder durch Mangel an Brennstoff verloren ist. 3. Ist die Unterhaltung von Oellagern an den verschiedensten auch überseeischen Plätzen eine unbedingte Notwendigkeit infolge der Unmöglichkeit, gleichzeitig feste Brennstoffe verwenden zu können. 4. Ist die Lastverteilung flüssiger Brennstoffe schwieriger und gefährdet namentlich bei stürmischem Wetter das Gleichgewicht des Schiffskörpers.

Gerade diese Mängel sind durch Ueberführung der Oele in feste Form zu beheben und können dieselben in ihrem Heizwert ungeschmälert in jeder der bisher üblichen Rostfeuerungen ohne weiteres Verwendung finden, sofern natürlich die Briketts voll und ganz die Eigenschaften besitzen, die an einen möglichst idealen festen Brennstoff gestellt werden. Wie schon am Anfang dieser Abhandlung erwähnt, scheiterten bisher alle Bemühungen, die Frage der Oelverfestigung zu lösen im wesentlichen an dem ungünstigen Verhalten dieser Massen auf dem Rost. Sie waren nicht stabil genug, um größeren Druck auszuhalten, wurden durch atmosphärische Einflüsse ungünstig verändert, verflüssigten sich beim Anzünden und liefen durch den Rost durch, brannten zu schnell ab und zeigten starke Rauchbildung.

Im Jahre 1910 wurde in London eine Gesellschaft, die „Solidified Petroleum Co. Ltd." mit einem Aktienkapital von 5000000 Mk. gegründet, die die Patente eines Rumänen Rosculet verwerten sollte. Nach dem Engl. Patent 4337/1910 dieses Erfinders sollte in Petroleum ein neutrales Fett von hohem Schmelzpunkt gelöst, dieses mit Mineralsäure gespalten und dann mit Alkali in alkoholischer Lösung verseift werden. Abgesehen davon, daß ein derart umständliches Verfahren keinerlei praktische Bedeutung durch die hohen Kosten besitzt, ist der technische Wert auch derartiger Petroleumstücke für Heizzwecke gleich Null und sehr bald zeigte sich dann auch die Untauglichkeit durch die Liquidation der Gesellschaft. Im Zusammenhang damit sei noch auf das schon erwähnte D. R.-Patent 273314 hingewiesen. Das hiernach herzustellende, mit großer Reklame in England und Amerika angepriesene Material soll aus Petroleum, Leim, Wasser, Kohlenstaub, Sudd (verschlungenes Gemenge aus Wasserpflanzen und Baumteilen aus dem Weißen Nil), Reishülsen etc. und Eisenvitriol gewonnen werden und zwar so, daß das kristallisierte Eisensulfat das Wasser absorbieren und den Leim gleichzeitig härten soll, ein Vorgang, der sich wohl nur in der ideenreichen Hirnsubstanz der beiden Erfinder Armstrong in London und Mordan in Walters Ash (England) vollzogen hat. Aus der sehr wortreichen und überzeugungsarmen, technisch und wissenschaftlich unsinnigen Beschreibung ist nur soviel klar, daß ein auf diese Weise hergestelltes Oelbrikett kein solches ist und von einer brauchbaren Lösung der interessanten Frage der Heizölverfestigung außerordentlich weit entfernt ist. Eigenartig ist nur, daß für eine solche Neuheit Interessenten gefunden werden konnten und daß man selbst in Deutschland ohne von dem Wert der in der Patentschrift niedergelegten Einzelheiten Kenntnis zu nehmen, darüber berichtet, unter anderem in der Feuerwehr-Rundschau Nr. 19 vom 10. Oktober 1912, wo es heißt:

„Ein neuer feuergefährlicher Brennstoff. In Nordamerika und England macht in leitenden Feuerwehrkreisen ein neuer feuergefährlicher, weil leicht und rasch entzündlicher Brennstoff, viel von sich reden. Es handelt sich um eine neue Erfindung, welche den Zweck hat, einen billigen Brenn- und Heizstoff zu schaffen, wie es scheint, bestimmt, die Kohle zu verdrängen oder doch eine ganz bedeutende Verbilligung derselben herbeizuführen. Ein genialer Bergbau-Ingenieur hat ein neues Brikett erfunden, welches „Armstrong-Mordans-Brikett" genannt wird. Dasselbe wird nach eigenartigem patentiertem Verfahren hergestellt aus Stroh, Lumpen, Papierabfällen, Sägemehl, Sand, Kohlenstaub und festem Petroleum. Das neue Brikett brennt leicht, besitzt eine große Heizkraft, verursacht keinen unangenehmen Geruch, besitzt Vorzüge und Eigenschaften, wie sie die Kohle und das gewöhnliche Brikett nicht besitzen. Interessierte Kreise haben sofort Versuche mit dem neuen Heizstoff angestellt, welche die höchsten Erwartungen übertrafen. Das große Stahlwerk von Sheffield, welches jede Woche für 1800 Mark Kohlen verbraucht, macht eine wöchentliche Ersparnis von 1300 Mark, reicht also mit 500 Mark „Armstrong-Mordans-Briketts" aus. Auch die englische Marine hat Versuche angestellt, welche äußerst befriedigen, wenn Mittel und Wege gefunden werden, die Feuersgefahr, welche das neue Heizmittel veranlaßt, zu beseitigen. Noch ein anderer Umstand steht der allgemeinen Einführung des neuen Brennstoffes im Wege, um ein Heizmaterial zu schaffen, welches, was die Heizkraft und den ganz billigen Preis angehen, nichts zu wünschen übrig läßt, nämlich der hohe Preis des Petroleums, dessen Frachtkosten über Gebühr hoch sind. In Amerika kostet die Tonne 7,90 Mark, in Antwerpen und Hamburg 40 Mark. Die Löschung eines Haufens flammender Briketts mit gewöhnlichem Löschwasser war nicht zu bewerkstelligen, erst als man dem Wasser Gautschsche Löschmasse zusetzte, erlosch das Feuer. Das neue Heizmaterial wird auch auf dem Kontinent nicht unbekannt bleiben, auch daselbst eingeführt werden. — Die Feuerwehren werden mit dem gefährlichen Gast zu rechnen haben." — Möglich ist es, daß die Gautschsche Löschmasse eine brauchbare Ergänzung dieser Oelbriketts darstellt, den Wert derselben als Brennstoff vermag sie aber nicht zu schaffen und so ist mit Sicherheit anzunehmen, daß auch der geniale Bergbau-Ingenieur Armstrong-Mordan die Oelfeuerung in flüssiger Form durch seine Erfindung in ihrem Wert nicht zu schmälern imstande ist.

Was nun die Brauchbarkeit eines Herstellungsverfahrens von Oelbriketts betrifft, so muß in erster Linie, wie schon oben betont ist, der Hauptwert auf das rein mechanische Verhalten der Stücke während des Feuerungsprozesses gelegt werden und zwar dahingehend, daß dieselben bis zum letzten Rest tadellos gleichmäßig abbrennen und kein Tröpfchen Oel durch den Rost fließt, daß möglichst wenig Asche bei geringer Rauchbildung vorhanden ist und das Verfahren in seinem Kostenpunkt einigermaßen dem Heizwert entspricht. Zu letzterem mögen einige Beispiele, wie sie nach Patentschriften aufgestellt sind, eine anschauliche Illustration bieten:

Petrolbriketts	A. p. t.	57	Mk.	mit 4500 W E
„	B. p. t.	162	„	mit 7500 W E
„	C. p. t	65	„	mit 7500 W E

Gegenüber:

Kohlen p. t. 20 Mk. mit 6500 W E.

Nach einem von den Chemischen Fabriken Dr. Kurt Albert zu Biebrich a. Rhein neuerdings gefundenen Verfahren scheint man einer brauchbaren Lösung der Frage näher zu kommen. Es gelingt danach, jedes Heizöl, auch Teeröl, in eine handliche, stabile Brikettform überzuführen, die bei höchstem Heizwert eine absolut gleichmäßige Verfeuerung in jeder der bisher verwandten Kesselanlagen gestattet. Die Briketts werden in der Hitze nicht mehr flüssig, brennen ruhig und gleichmäßig ab und zerfallen nicht, sondern bleiben als lockere Stücke bis zum vollständigen Verbrennen des Oeles auf dem Rost liegen und ergeben dann eine ganz geringe Menge feiner weißer Asche. Ueber das Verfahren kann zurzeit noch nichts Näheres bekannt gegeben werden.

Referate.

Viskose-Badeschwämme werden nach R. Ditmar in folgender Weise hergestellt: Die Viskose wird mit einer wässerigen Lösung von Aetznatron zu einer gleichmässigen Flüssigkeit verrührt, man läßt sie einige Tage stehen und knetet sie mit Hanffasern, welche auf Fingerlänge kurz geschnitten sind, zu einem Faserteig zusammen, in welchen Glaubersalzkristalle eingerührt werden. Die Größe dieser wird entsprechend der gewünschten Porenweite der zu erzeugenden Schwämme gewählt. Aus diesem Faserteig werden runde oder ovale Stücke geformt, die in eine Lösung von verdünnter Schwefelsäure kommen, wodurch die Viskose gerinnt und völlig wasserunlöslich wird. Nachher werden die Schwämme in Wasser gelegt, welches das Glaubersalz auflöst, wodurch die Poren im Schwamm entstehen.

(Pharmazeutische Zentralhalle 8. X. 14, S. 888). S.

Manfred Ragg. Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Lack- und Farbenindustrie im zweiten Halbjahr 1913. (Farbenzeitung Bd. XIX, S. 1239.) F. Z.

Utz. Farbe und Lack im Jahre 1913. (Farbe und Lack 1914, S. 23.) F. Z.

Die Farben als Hilfsmittel in der Wissenschaft. (Farben-Zeitung 1914, Bd. XIX.)

Der Artikel geht näher darauf ein, in wie vielfacher Weise Farbenumschläge und Farbenreaktionen zur Beurteilung und Untersuchung von Zellstoffen und Geweben usw. verwendet werden, sowie optisch-aktiver Lösungen von Zucker usw. F. Z.

P. Rohland. Ueber Entfärbungspulver. (Farbenzeitung 1914, Bd XIX, S. 2473.)

Verfasser beschreibt die Wirkung einiger in der Natur vorkommender Silikate, die die Eigenschaft haben, Kolloidstoffe und komplizierte pflanzliche und Anilinfarbstoffe zu adsorbieren. Diese Entfärbungspulver sind infolge ihres natürlichen Vorkommens besonders billig und dienen auch zum Entfetten und Entölen. F. Z.

Fritz Frank und Eduard Marckwald. Lösungsmittel für die Lack- und zugehörige Industrie in Kriegszeiten. (Farbenzeitung 1914, Bd. XIX, S. 2651 und 1914, Bd. XX, S. 41).

Sofort nach Kriegsausbruch musste die Militärbehörde alle Benzinsorten, die für motorische Zwecke in Betracht kommen, beschlagnahmen. Durch die weitsichtige Vorsorge der heimischen Industrie und der Heeresverwaltung sind jedoch im Inlande so große Mengen dieser Produkte greifbar, daß die in Betracht zu ziehenden Industrien nicht in Schwierigkeiten geraten können. Nach Lage der Dinge machen Verf. darauf aufmerksam, daß es notwendig wäre, schon bei der Destillation dieser Kohlenwasserstoffe darauf zu achten, den verschiedenen Abnehmern ein Material zu liefern, das ihren Spezialanforderungen am besten entspricht, ohne daß der eine oder andere dabei zu kurz käme. Es folgen dann Angaben über die Eigenschaften der verschiedenen Destillate. F. Z.

Manfred Ragg. Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Lack- und Farbenindustrie im ersten Halbjahr 1914. (Farbenzeitung 1914, Bd. XX, S. 10.) F. Z.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-Patent Nr. 278487 vom 4. VI. 1912. Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk in Lehnitz, Nordbahn. Verfahren zur Darstellung von Estern der Oxyfettsäuren. Die Ester der Oxyfettsäuren lassen sich bei niedriger Temperatur mit praktisch quantitativen Ausbeuten darstellen, wenn man dem Gemisch von anhydrisierter Oxysäure und Alkohol einen Ueberträger zusetzt. Solche Ueberträger sind saure Substanzen und Schwermetallverbindungen, wie sie beide zur Veresterung von Säuren mit Alkohol üblich sind. Von den Schwermetallverbindungen, welche erst neuerdings für Veresterungen empfohlen werden, sind die Aluminiumverbindungen, z. B. Aluminiumsulfat und die Titansäureverbindungen, z. B. Titansäureanhydrid, die wichtigsten. Es werden z. B. 36 Teile Laktid (Bilaktid) mit 37 Teilen absolutem Alkohol, der 2 pCt. gasförmige Salzsäure gelöst enthält, 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann wird im Vakuum der überschüssige Alkohol und der entstandene Milchsäureester abdestilliert. Als Rückstand verbleiben 10 pCt. des angewandten Laktids. Dieser Rückstand besteht aus höher siedendem, laktyliertem Milchsäureester und geht beim Verestern mit neuen Mengen Alkohol ebenfalls in Milchsäureester über. Praktisch verestert man diesen kleinen Rückstand nicht für sich, sondern setzt ihn immer bei Neuansätzen dem zu veresternden Laktid zu. Die Ester der Oxyfettsäuren sind ausgezeichnete Lösungsmittel für Zellulosederivate, z. B. Nitrozellulose, azylierte Zellulose und Zelluloid. Die Lösungsfähigkeit für diese Stoffe ist so groß, daß sie sogar in kleinen Mengen zugesetzt gallertartige, halbfeste Lösungen bilden. Diese Eigenschaft ist für die Gewinnung von Lacken und andere Zwecke wichtig. S.

D. R.-Patent Nr. 278486 vom 24. V. 1913. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Auf Gemenge von Aethylenkohlenwasserstoffen mit wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen, die wenigstens zwei Doppelbindungen enthalten, läßt man wasserfreie anorganische Katalysatoren einwirken. Als Katalysatoren können die Reaktionsprodukte einer früheren Darstellung benutzt werden. Es werden z. B. 50 Teile Trimethyläthylen und 50 Teile Isopren gemischt und in das eisgekühlte Gemisch werden 3 Teile Aluminiumchlorid in mehreren Portionen eingetragen. Nach einigen Stunden ist die Flüssigkeit in eine Gallerte verwandelt, wobei die Reaktion zu einem Stillstande kommt. Die nicht beteiligten Kohlenwasserstoffe werden abdestilliert und zu einer neuen Portion angewandt, der Rückstand wird mit Aether behandelt, um das lösliche Kondensationsprodukt von dem unlöslichen zu trennen. Nach Abdestillieren des Aethers werden die beiden Produkte, von denen das unlösliche etwas aschehaltig ist, in fester Form erhalten. Die Zusammensetzung beider ist die eines Dihydrokautschuks $(C_{10}H_{18})n$. Da die Produkte bei amorpher Konsistenz farblos sind und als Kohlenwasserstoffe von vielen Agentien, z. B. Alkalien nicht angegriffen werden, so sind sie für viele technische Zwecke, z. B als Ersatz für farblose Naturharze wie Mastix oder Schellack, verwendbar. S.

D. R.-Patent Nr. 278647 vom 5. VIII. 1913. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Cöln. Verfahren zur Darstellung von Erythren. Man unterwirft organische Stoffe einer unvollständigen Verbrennung und isoliert aus den so erhältlichen Gasen das Erythren auf chemischem oder physikalischem Wege. Durch Zyklohexen z. B. wird bei etwa 25° ein Kohlensäurestrom geleitet. Das Gasgemisch verbrennt angezündet mit schwach leuchtender Flamme. Diese Flamme wird mit einem Rohr umgeben, so daß die Verbrennungsgase aufgefangen werden können. Durch einen seitlichen oder am Boden befindlichen Ansatz wird dem die Flamme umgebenden Rohr soviel Luft zugeführt, als eben nötig ist, um ein Verlöschen der Flamme zu verhindern. Die Verbrennungsgase werden durch gute Kühlung in Kühlern und Vorlagen von Wasser und eventuell unverbranntem Ausgangsmaterial befreit. Aus diesen Gasen kann das Erythren durch starkes Abkühlen, durch chemische Mittel, z. B. Absorption mit Brom oder auch Anreichern mittels flüssiger schwefliger Säure isoliert werden. S.

D. R.-Patent Nr. 278441 vom 20. XII. 1913. Wilhelm Lichty in Neustadt a. d. Haardt. Verfahren zur Verhinderung der Trockenfäule des Holzes. Zur Konservierung des Holzes gegen den Angriff holzzerstörender Pilze usw. sind in neuerer Zeit auch Fluor- und Kieselfluorverbindungen vorgeschlagen worden. Von letzteren hat namentlich das Natrium-, Magnesium- und Zinksalz entsprechende Beachtung gefunden. Hölzer, die mit den Lösungen dieser Salze getränkt werden, zeigen aber den Nachteil, daß die eingelagerten Salze unter dem Einflusse der Atmosphärilien, wie Regen und Schnee, bald ausgewaschen werden, wodurch der antiseptische Schutz des Holzes gegen Trockenfäule usw. stark verringert wird. Dieser Nachteil kann dadurch aufgehoben werden, daß man die Lösungen der Kieselfluorsalze in Verbindung mit Blei- und Merkurisalzen zur Anwendung bringt. Die letztgenannten Salze werden schon an und für sich im Holze gut fixiert und deshalb schwer ausgelaugt. Gelangen sie nun in Mischung mit löslichen Kieselfluorsalzen in das Holz, so lagern sie sich mit diesen innig vermischt in den Fasern des Holzes ab und erschweren dadurch wesentlich deren nachträgliches Auswaschen. Erhöht wird dieser Vorgang noch dadurch, daß sich beim Zusammenbringen der Kieselfluorsalzlösungen mit Blei- und Merkurisalzlösungen Doppelsalze oder kom-

plexe Salze bilden, was durch ein verändertes chemisches Verhalten leicht nachweisbar ist. Während sich aber Merkurisalze mit löslichen Kieselfluorsalzen beliebig (auch in äquivalenter Menge) vermischen lassen, tritt bei Bleisalzen nur ein beschränktes Mischungsvermögen auf. So kann man beispielsweise 100 Teile einer klaren 1prozentigen Kieselfluornatriumlösung bei gewöhnlicher Temperatur nur mit etwa 20 Teilen einer klaren 0,25prozentigen Bleichloridlösung oder 100 Teile einer 2prozentigen Kieselfluorzinklösung nur mit etwa 15 bis 20 Teilen einer 1prozentigen Bleichloridlösung versetzen, ohne daß eine Trübung oder ein Niederschlag von Kieselfluorblei erfolgt. Daß dabei die Bildung von Doppelsalzen oder komplexen Salzen erfolgt, ergibt sich daraus, daß die klare Mischung im Gegensatz zu reiner Bleichloridlösung kalkhaltiges Wasser nicht mehr trübt. Daß auch mit Merkurichloridlösung teilweise Komplexbildung stattfindet, zeigt unter anderem folgender Versuch: Mischt man 4 Teile einer klaren 0,6prozentigen Kieselfluornatriumlösung mit 3 Teilen einer 0,6prozentigen Merkurichloridlösung, so bleibt die Lösung auf Zusatz einer 10prozentigen Sodalösung selbst beim Kochen klar, während reine Merkurichloridlösung von gleicher Verdünnung einen gelben Niederschlag absetzt. Die Einführung der 1- bis 2prozentigen Imprägnierlösungen in das Holz geschieht entweder durch Anstrich oder in geeignet gebauten Tränkbottichen oder Kesseln nach einer der üblichen Methoden der Holzkonservierung. Die Imprägnierung kann auch in zwei getrennten Operationen derart ausgeführt werden, daß das Holz zuerst mit der einen und dann mit der anderen Konservierungsflüssigkeit nacheinander behandelt wird. K.

D. R.-Patent Nr. 279140 vom 28. X. 1913. Court & Baur G. m. b. H. in Cöln-Ehrenfeld. Verfahren zur Erzielung polymerisierter Oele durch Erhitzung unter Abschluß von Luft. Das zu erhitzende Oel füllt das Erhitzungsgefäß gänzlich an und steht letzteres mit einer Vorlage, in der durch kaltes Oel ein Abschluß gegen die Luft bewirkt wird, durch eine Leitung in Verbindung. K.

Britisches Patent Nr. 2491 vom Jahre 1913. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verbesserung in der Herstellung von Azetylzellulose. Das Verfahren bezieht sich auf die Umwandlung in Azeton unlöslicher Produkte in in Azeton leicht und viskos lösliche. Es besteht darin, daß die azetonunlöslichen Produkte mit Sulfaten oder Bisulfaten oder Mischungen davon in Gegenwart solcher Mengen Wasser behandelt werden, daß Verseifung und hydrolytische Spaltung nach Möglichkeit verhindert werden. Von bekannten Verfahren, bei denen saure Salze der Schwefelsäure in Gegenwart von viel Wasser und bei gewöhnlicher oder erhöhter Tamperatur dazu benutzt werden, azetonunlösliche Azetylzellulosen in azetonlösliche überzuführen, unterscheidet sich das vorliegende dadurch, daß geringe Mengen Wasser verwendet werden, die die Menge der verwendeten Azetylzellulose nicht übersteigen. Es wird z. B. Zellulose mit Hilfe von Schwefelsäure azetyliert nach dem Verfahren der britischen Patentschrift 21628/1901. Unmittelbar nach Herstellung der Lösung wird eine organische oder anorganische Base, z. B. Kalilauge oder essigsaures Kali in solcher Menge zugesetzt, daß sich gerade Kaliumbisulfat bildet, oder es wird Diäthylamin oder o-Toluidin zugesetzt, so daß saures Diäthylaminsulfat oder neutrales o-Toluidinsulfat entsteht. Dann wird 0,2—1 Teil Wasser, auf die Zellulose berechnet, der Mischung so einverleibt, daß keine Fällung von Azetylzellulose eintritt und das Ganze wird auf z. B. 70° erhitzt, bis eine mit Wasser gefällte, gewaschene und getrocknete Probe leicht und viskos in Azeton löslich ist. Oder es wird eine Lösung von Azetylzellulose, die aus 1 Teil Zellulose mit Hilfe von 0,2 Teilen o-Toluidinbisulfat hergestellt ist, nach Zusatz von 0,5 Teilen Wasser auf 50—60° erhitzt, bis ein in Azeton lösliches Produkt entstanden ist. Wird die Masse ohne Zusatz von Wasser erhitzt, so werden azetonlösliche Produkte erhalten, die weniger viskos löslich sind und wesentlich geringere Elastizität zeigen. Das vorliegende Verfahren hat den Vorteil, daß die erhaltenen Lösungen azetonlöslicher Produkte sich gut halten und direkt zu künstlichen Fäden, Films und Zelluloid verarbeitet werden können. S.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

D. R.-P. Nr. 278143 vom 14. I. 1914 (Unionspriorität vom 14. I. 1913). Lauritz Petersen-Hvild in Kastrup bei Kopenhagen. Verfahren zur Herstellung von trocknen, leicht mahlbaren und lösbaren Käsestoffbindemitteln. Frisch gefällter Käsemasse wird vor dem Trocknen ein in Wasser unlöslicher, indifferenter, am besten poröser Stoff (Kreide, Infusorienerde, Stärke oder dergl.) zugesetzt. Auch kann man diesen Stoff der rohen Milch zusetzen, ehe das Ausfällen stattfindet. K.

D. R.-Patent Nr. 278955 vom 13. II. 1913. Theodor Lehmann und Johannes Stocker in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Leim und andere Klebmittel. Den Lösungen von animalischen und vegetabilischen Leimen und Klebstoffen werden die Polymerisationsprodukte des Cumarons oder Indens oder beide zusammen zugesetzt. K.

Britisches Patent Nr. 20460/1913. Emil Pollacsek in Spezia (Italien). Binde- und Imprägniermittel aus Sulfitablauge. Man verdampft die Sulfitablauge im Gemisch mit Kalk nach Hinzusetzen eines Mineralöles K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Britisches Patent Nr. 5238 vom Jahre 1914. Franz Steimmig in Hannover. Verfahren zur Herstellung von Fäden, Films und dergl. Das Verfahren ist eine Verbesserung des Verfahrens der britischen Patentschrift 11104 vom Jahre 1913, s. Kunststoffe 1914, Seite 16, franz. P. 458979. Bei dem bekannten Verfahren bestehen die gebildeten Fäden leicht aus unzersetzter Viskose, die mit einer dünnen Haut von Zellulose umgeben sind. Zur Erzielung ganz in Zellulose umgewandelter Fäden ist es wesentlich, die Fäden zum Schluß in einem sauren Bade zu zersetzen. Es wurde nun gefunden, daß, wenn zuerst ein warmes Bad von hoher Konzentration verwendet wird, das wie bei dem bekannten Verfahren aus einem neutralen Salze und einem Ammoniumsalze besteht, und man die Fäden in diesem Bade bildet und danach einige Stunden der Luft aussetzt, man das saure Bad weglassen kann. Für normale Viskose, d. h. solche, welche weder zu frisch noch zu alt ist, ist z. B. folgendes Bad anwendbar: 70 Gewichtsteile kristallisiertes Natriumsulfat und 10 Gewichtsteile Ammoniumsulfat werden in 20 Gewichtsteilen Wasser gelöst und das Bad wird auf etwa 30—50° C erhitzt. In dies Bad wird die Viskose gespritzt und der Faden wird auf Spulen gewunden, die in einem Bade von derselben Temperatur rotieren, welches aber nicht auf dieselbe Temperatur erhitzt zu sein braucht wie das erste Bad. Die Fäden sind genügend zersetzt, so daß sie nicht zusammenkleben, auch wenn mehrere Lagen übereinander liegen. Die Spulen mit den Fäden bleiben dann etwa 6 Stunden an der Luft stehen, nach dieser Zeit sind die Fäden ganz in Zellulose verwandelt und bedürfen keiner Nachbehandlung mit Säure. Sie werden dann gewaschen, gereinigt und gebleicht in der bekannten Weise. Statt Natriumsulfat kann auch Natriumchlorid oder Magnesiumsulfat oder -chlorid verwendet werden, statt Ammoniumsulfat ein anderes leicht lösliches Ammoniumsalz. Je neuer die Viskose ist, desto konzentrierter muß das Bad sein. Bei sehr reifer Viskose genügen niedrigere Konzentrationen. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 279506 vom 19. XI. 1911. Oskar Günthel in Wurzen i. Sa. Verfahren zur Herstellung einer zur Verarbeitung auf Furniere, Schulwandtafeln, Kameras u. dgl. brauchbaren Masse aus Zellulose beliebiger Form und einem harzartigen Imprägniermittel. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer widerstandsfähigen Masse, die als Einlage für furnierte Hölzer zur Herstellung von Schulwandtafeln, photographischen Kameras u. dgl. geeignet ist, aus Zellulose beliebiger Form und einem harzartigen Bindemittel. Als Imprägniermittel wird Kolophonium, das auch als Brauerpech bezeichnet wird, verwendet, dem ein Balsam, insbesondere Perubalsam, zugesetzt ist. Durch diesen Zusatz wird der Imprägnierungsmasse die erforderliche Geschmeidigkeit gegeben und gleichzeitig erreicht, daß sie die Zellulosestücke vollständig zu durchdringen und so eine gründliche Imprägnierung herbeizuführen vermag. Gegenüber solchen Zellulosemassen, die lediglich mit Kolophonium o. dgl. imprägniert sind, zeichnen sich die unter Zusatz von Perubalsam o. dgl. imprägnierten außerdem dadurch aus, daß sie größere Elastizität und eine vollkommene glatte und gleichmäßige Oberfläche besitzen. Dies ist insbesondere auch von Vorteil, wenn derartig imprägnierte Pappen mit dünnen Holzplatten furniert oder auf Schulwandtafeln o. dgl. verarbeitet werden sollen. Bei Ausübung des neuen Verfahrens geht man von geeigneten Zellulosestoffen, in der Hauptsache von ungeleimter Pappe jeder Qualität und Stärke aus. Die Pappen oder die sonstigen Zellulosestoffe werden in noch feuchtem Zustande in die gewünschten Formen durch Stanzen, Prägen, Pressen gebracht oder auch in unbearbeitetem Zustande gelassen und getrocknet. Die in solcher Weise beliebig geformten, bearbeiteten oder unbearbeiteten Stücke werden alsdann in der Imprägnierungsmasse erhitzt. Man verwendet vorteilhaft eine aus 100 Teilen Kolophonium und einem Teil Perubalsam bestehende Masse. Zweckmäßigerweise werden die zu imprägnierenden Zellulosestücke in der geschmolzenen Masse ungefähr eine viertel Stunde lang auf etwa 110° C. erhitzt. Die Erhitzung kann eventuell im geschlossenen Gefäß unter Druck oder im Vakuum erfolgen, um auf diese Weise eine gründliche Imprägnierung zu ermöglichen. Nach erfolgter Imprägnierung werden die Stücke in eine hydraulische Heißpresse gebracht, und zwar, soweit es sich um geformte Stücke handelt, in entsprechenden Formen. Hier erhalten sie die erforderliche Festigkeit. Soweit es sich um die Herstellung harter, unbiegsamer Materialien handelt, werden die Stücke aus der Heißpresse sofort in eine Kühlkammer gebracht, wo eine Abkühlung auf etwa 0° erfolgt. Dadurch wird das gewonnene Material glashart und behält diese Eigenschaft dauernd bei, ja wird bei seinem Lagern allmählich noch härter und widerstandsfähiger. Soweit es sich um die Herstellung biegsamer und elastischer Materialien, z. B. dünner, biegsamer Platten für photographische Kameras handelt, unterbleibt diese plötzliche Abkühlung. K.

D. R.-Patent Nr. 279271 vom 1. II. 1911. Elisabeth Lamberty geb. Kühl in Berlin-Wilmersdorf. Verfahren zur Herstellung von Gummigegenständen. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß die aus Kautschuk und Hühnereiweiß hergestellten Formlinge einem Vulkanisierungsprozeß unterworfen werden. Man hat hierbei die Wahl zwischen heißer und kalter Vulkanisation,

Wählt man die heiße Vulkanisation, so muß vorher den Formlingen Schwefel zugesetzt werden. Die Ausübung des neuen Verfahrens geschieht in folgender Weise: Zu etwa 25 Teilen einer mit Benzin- oder Benzolkohlenwasserstoffen angesetzten bezw. aufgequollenen Rohgummilösung werden etwa 75 Teile frisches Hühnereiweiß, das absolut frei von irgendwelchen mechanischen Verunreinigungen, z. B. Gelbteilen sein muß, zugesetzt. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen, z. B. bei Herstellung von kleineren Mengen in geeigneten Gefäßen durch einfaches Umschütteln bezw. Umrühren der Mischung oder bei größeren Mengen in den in der Industrie wohlbekannten Knetmaschinen. Die so erhaltene Lösung, oder besser Emulsion, wird dann in eine Form ausgegossen, nach etwa 24 Stunden von dieser abgezogen, umgedreht und weitere 24 Stunden stehen gelassen. Die auf diese Weise gut und einheitlich kontrahierte Masse bezw. Platte wird darauf in bekannter Weise völlig getrocknet; das jetzt erhaltene Produkt kann ohne jede Schwierigkeit auf der Gummiwalze geknetet und weiter behandelt werden. Das nach vorstehend beschriebenem Verfahren hergestellte Gummiersatzprodukt besitzt alle Eigenschaften der bisher bekannten ähnlichen Produkte und zeichnet sich besonders durch große Bruchfestigkeit und Nervigkeit aus. Sollen die Formlinge der heißen Vulkanisation unterworfen werden, so wird ihnen eine entsprechende Menge Schwefel zugesetzt. K.

D. R.-Patent Nr. 278874 vom 14. IV. 1912. The B. F. Goodrich Company in New York, V. St. A. Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften von nicht ausreichend polymerisiertem oder depolymerisiertem Kautschukmaterial. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung geringerer Kautschuksorten oder der eigentlichen Kautschuksubstanz in Handelskautschuk. Das Verfahren ist anwendbar auf geringwertige Kautschuksorten oder solche Sorten, welche eine geringwertige eigentliche Kautschuksubstanz enthalten, namentlich „leimige" Kautschuksorten, und bezweckt die Umwandlung aller solcher geringerwertigen Kautschuksorten in Kautschuk von besseren physikalischen Eigenschaften, so daß der umgewandelte Kautschuk sich besser bearbeiten und zu Gummiwaren verarbeiten läßt, welche Waren obendrein höheren Wert besitzen. Es gibt minderwertige Kautschuksorten, die entweder viel, aber dabei geringwertige Kautschuksubstanz enthalten, oder die nur wenig eigentliche Kautschuksubstanz neben Oxydationsprodukten der letzteren enthalten. Solche geringwertigen Kautschuksorten kommen massenhaft vor als Produkte irgendwie veranlaßter oder freiwilliger Zersetzung. Sie entstehen auch bei einer Reihe von Bearbeitungen und Verarbeitungen des Kautschuks. Der nachstehend beschriebene Verbesserungsprozeß bezieht sich nicht nur auf die eigentliche Kautschuksubstanz oder Kautschuksorten bestimmten Ursprungs, sondern auch auf Abfälle aus der Verarbeitung von Rohkautschuk und auf Produkte der Aufarbeitung von vulkanisierten Kautschukabfällen, also auch auf die Verbesserung von Kautschukregeneraten. Es wurde gefunden, daß solche geringwertigen Kautschuksorten durch Behandlung mit Alkalimetallen oder Alkalimetallegierungen oder deren alkalischen Derivaten oder Mischungen vorgenannter Stoffe unter geeigneten Bedingungen in stramme, elastische Produkte mit den Eigenschaften hochwertiger Kautschuksorten übergehen. Irgendein Metall der Natriumgruppe, Kalium, Kalium-Natrium-Legierungen oder -Mischungen können statt Natrium, welches für praktische Zwecke augenblicklich das geeignetste Mittel zu sein scheint, zur Ausübung des vorliegenden Verfahrens verwendet werden. Nicht nur die Metalle der Natriumgruppe, sondern die alkalischen Derivate oder Mischungen derselben können ebenfalls an Stelle der Metalle verwendet werden, beispielsweise Aetznatron, Aetzkali, Natriumäthylat und dergl. Die Wirkungen sind am auffälligsten beim Gebrauch der Alkalimetalle, weshalb in der Praxis die Metalle vorgezogen werden. Die vorgenannten Körper können mit dem Kautschuk entweder auf den gebräuchlichen Mischwalzwerken oder mit dem gelösten Kautschuk in Lösewerken oder in sonstiger geeigneter Weise innig vermischt werden. Versuche ergaben, daß schon Zumischungen von 5 Teilen Natrium oder gleichwertige Mengen anderer Metalle oder Metallderivate zu 100 Teilen Kautschuk gute Wirkungen hervorbrachten. Die vorliegende Erfindung wird jedoch nicht auf das angegebene Mengenverhältnis beschränkt, denn weitere Versuche ergaben, daß man durch Abänderung der Metall- oder Metallderivatmenge die Wirkung des Verfahrens abstufen kann, wobei man Produkte mit sehr verschiedenem Verbesserungsgrade erhalten und auch die Verbesserung der jeweiligen Geringwertigkeit des Ausgangsmaterials anpassen kann. Ferner ergab sich, daß die Zunahme an Wertverbesserung in hohem Maße proportional ist der Geringwertigkeit des behandelten Kautschuks oder der eigentlichen Kautschuksubstanz. Temperaturen zwischen 50 und 100° C scheinen am günstigsten für die praktische Ausübung des Verfahrens zu sein, und zwar verläuft die Umwandlung um so schneller, je näher die Temperatur an 100° herankommt. Beim Vermischen des oder der wirksamen Körper mit Kautschuk auf den gebräuchlichen Mischwalzen genügt eine Anwärmung der Walzen auf 60 bis 70°. Die vorliegende Erfindung wird jedoch nicht auf eine bestimmte Temperatur oder bestimmte Temperaturgrenze beschränkt, auch nicht auf eine bestimmte Dauer der Einwirkung, denn das Verfahren läßt sich tatsächlich innerhalb sehr weiter Grenzen ausüben. Vorteilhaft ist es, daß das Verfahren nur mit tunlichst trockenem Material ausgeführt wird. Es kann sowohl an der Luft wie unter Luftabschluß ausgeübt werden. K.

Britisches Patent Nr. 11209/1913. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Cöln a. Rh. Verfahren zur Herstellung von dem vulkanisierten, natürlichem Kautschuk ähnlichen Produkten. Man vulkanisiert das durch Polymerisation von β-γ-Dimethylbutadien nach Kondakow (Journal für praktische Chemie 64, S. 109/110) in Gegenwart von Piperidin, seinen Homologen oder Derivaten, oder von hochsiedenden aliphatischen Basen oder ihren Derivaten, oder von hochsiedenden Derivaten niedrigsiedender Basen, wie Tetramethylendiamin, das Additionsprodukt von Schwefelkohlenstoff und Pyrrolidin, β-β-Dimethyl-δ-methyltrimethylenimin, das Additionsprodukt von Schwefelkohlenstoff und Dimethylamin. K.

Britisches Patent Nr. 20975/1911. Henry Dreyfus in Basel. Verfahren zur Herstellung von Zelluloid oder ähnlichen Massen. Nitrozellulose oder ihre Mischungen mit Azetylzellulose oder Azetylzellulose allein oder andere Zelluloseester werden in Gegenwart oder Abwesenheit von Aethylalkohol oder Alkoholsubstitutionsprodukten mit folgenden Kampferersatzmitteln oder Lösungsmitteln behandelt: 1. Die esterifizierten Derivate der Mono- oder Polyphenole und ihre Homologen (Ester der Phenole, Kresole, Naphthole, des Resorcinols, Pyrokatechins wie Anisol, Phenetol, Metyl- oder Aethylester des o-, p- oder m-Kresols oder deren Mischungen) usw. 2. Die aromatischen Alkohole und ihre Substitutionsprodukte wie Benzylalkohol, o-, m- und p-Chlorbenzylalkohol oder ihre Mischungen, Benzhydrole. 3. Mischungen von Stoffen der unter 1 und 2 genannten Art. K.

Britisches Patent Nr. 15316/1913. Robert Dodd und Herbert Brooke Perren Humphries in London. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen und dergl. aus Eiweiß enthaltenden Stoffen. Man läßt Aluminiumsulfat oder Aluminiumsulfat und eine Säure auf einen wäßrigen Extrakt der Soyabohnen einwirken und behandelt den Niederschlag mit Formaldehyd. K.

Britisches Patent Nr. 5825/1913. Gaston Frétard in Paris. Verfahren zur Herstellung einer dem Kautschuk ähnlichen plastischen Masse. Man mischt ein vegetabilisches Oel, unverbrennliche Zellulose und Gummiharz, gibt Schwefelchlorür und Petroleum hinzu, neutralisiert mit Magnesiumoxyd und setzt nochmals Schwefelchlorür und Petroleum hinzu. Die erhaltene Masse kann mit Vorteil als Isoliermaterial und eventuell gemischt mit Kautschuk Verwendung finden. K.

Britisches Patent Nr. 16728/1913. Albert Eustace Berry in Abbotsleigh (Essex) und A. Boake Roberts & Co. Limited in Stratford. Verfahren zur Behandlung von Kautschukmilch. Zwecks Koagulation und Verhinderung der Oxydation sowie der Verdunkelung ihrer Farbe setzt man zu der Kautschukmilch $^{1}/_{10}$ pCt. einer 5prozentigen frisch bereiteten Lösung von schwefliger Säure. K.

Britisches Patent Nr. 2281/1914. Felix Ripeau in Paris. Verfahren zur Behandlung von Kautschuk. Kautschukmilch wird in einer flachen Pfanne mit Rauch behandelt, bis sie zu einer Schicht koaguliert ist, die aus der Pfanne entfernt und in einer Form unter Druck gesetzt wird. K.

Britisches Patent Nr. 11257/1913. Frederick Elijah Blaisdell in London. Verfahren und Vorrichtung zum Vulkanisieren von Kautschuk. Der Kautschuk wird in einer mit Dampfmantel umgebenen Kammer mit Wasserdampf und komprimierter Luft behandelt. K.

Britisches Patent Nr. 14664/1913. Harald Merryizes in Chester. Masse besonders geeignet zum Bedecken von Fußböden und dergl. Die Masse besteht aus einem erhitzten Gemisch von Kohlenteerpech und einem vulkanisierten Oel, sowie einem Füllstoff. K.

Britisches Patent Nr. 27663/1913. Julius Stockhausen in Crefeld. Verfahren zur Herstellung einer elastischen plastischen Masse. Glyzeringelatine wird gemischt mit Schwefel und Knopfer und das Ganze wird längere Zeit mit Kolophonium oder einem ähnlichen Harz erhitzt. K.

Britisches Patent Nr. 13438/1913. Samuel Cleland Davidson in Belfast (Irland). Verfahren zur Behandlung von Kautschukmilch. Zwecks Extraktion oder Koagulierung des Kautschuks aus der Kautschukmilch wird die Kautschukmilch mit einer wässerigen, alkalischen Lösung eines Kresols, einer Kresol- oder höheren Teersäure und einer Lösung von Alkalisulfiden oder Polysulfiden und eventuell mit Formaldehyd behandelt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1098882. Louis Collardon in Agentina. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmassen. Man behandelt Zellulose mit einem sie lösenden Reaktionsmittel (Schwefelkohlenstoff), treibt sämtliches Wasser aus der erhaltenen Lösung, mischt sie alsdann mit wenig Kautschuk, bis eine zusammenhängende Masse entsteht, und einem Vulkanisiermittel und vulkanisiert das Ganze. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1098216. Joseph E. Beck in Sunnyvale in Californien. Plastische Masse. Stroh wird mit Kalilaugelösung behandelt und dann mit Mehl, Zinkchlorid und einem Farbstoff gemischt. K.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pilnikau i. B.), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Professor Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Spandau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Frankfurt a. M.), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. November 1914	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.-, Ausl. M. 22.-, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ¤ Zusend. f. d. Redakt. an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr 15; f. d. Bez. sow. für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW 2, Paul Heyse-Str. 26.	4. Jahrgang Nr. 21

Die Herstellung künstlicher Haare.*)

Nach der Patentliteratur von Dr. Max Schall in Berlin-Grunewald.

Bei der ausgedehnten Anwendung, welche die Haare in den verschiedensten Gebieten der Industrie finden, kann es nicht Wunder nehmen, daß man auch hier nach geeigneten künstlichen Ersatzmitteln Umschau gehalten hat, die sich erheblich billiger stellen, als die Naturprodukte und dabei doch deren wertvolle Eigenschaften besitzen. Im folgenden soll nun versucht werden, einen Ueberblick zu geben über die wesentlichen, in der Patentliteratur beschriebenen Verfahren, die der Anfertigung der verschiedenartigen künstlichen Haare dienen.

Von Dr. Friedrich Todtenhaupt in Dessau sind eine Reihe von Vorschlägen gemacht, um Kasein auf künstliche Fäden für Haare zu verarbeiten. — In der Patentschrift 170051 Kl. 29b (vergl. auch österreichische Patentschrift 28290, amerikanische Patentschrift 836788, britische Patentschrift 25296 v. J. 1904 und französische Patentschrift 356404) beschreibt der Erfinder, daß Kasein nach Behandeln mit einer alkalischen Lösung bestimmter Konzentration bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen eine dicke fadenziehende Lösung liefert, die beim Durchpressen durch feine Oeffnungen in ein Säurebad oder beim Hineinfallenlassen der Lösung in ein Säurebad aus entsprechender Höhe zusammenhängende Fäden liefert, die auf eine Walze aufgespult, getrocknet und mit Formaldehyd gehärtet werden. Als alkalische Flüssigkeiten kommen Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, Kalkhydrat, Ammonium- und Aminbasen zur Anwendung; der Konzentrationsgrad ist bei den verschiedenen Handelskaseinen sehr verschieden. Je reiner das Handelskasein ist, desto weniger Alkalibase ist erforderlich. Der Konzentrationsgrad des Säurebades ist beliebig. Zweckmäßig wendet man verdünnte Säuren an, denen man irgendeine leichte Flüssigkeit, z. B. Methyl- oder Aethylalkohol und auch gleich das zum Härten nötige Formaldehyd zusetzt, damit die durch das Bad geführten Fäden leicht benetzt werden und untersinken. Beispielsweise zerreibt man 100 g reines in Alkali klar lösliches Handelskasein, setzt allmählich 320 g Wasser und danach 20 g einer 10prozentigen Ammoniaklösung zu und erhitzt solange auf dem Wasserbade, bis eine klare Lösung entsteht. Nach dem Erkalten preßt man die Lösung durch sehr feine Oeffnungen oder läßt sie aus 20—50 cm Höhe durch 6 mm weite Oeffnungen oder direkt in ein Bad fallen, das aus 100 g roher Salzsäure, 100 g Formaldehydlösung und 400—600 g Alkohol besteht. Das Verspinnen erfolgt dann aus dem Bade. Dieses Verfahren weist nun den Nachteil auf, daß die durch die Behandlung der basischen Fäden mit Säuren in den entstandenen Kaseinfäden gebildeten Salze sich sehr schwer auswaschen lassen. Die vollständige Entfernung der Salze aus dem Kasein ist aber nötig, da die Fäden sonst nach dem Trocknen brüchig werden. Ein Zusatz von Glyzerin behebt zwar das Brüchigwerden, aber auf Kosten der Wasserfestigkeit der Fäden. — In der Patentschrift 178985 Kl. 29b macht daher Dr. Fr. Todtenhaupt den Vorschlag, das Auswaschen der Fäden dadurch ganz bedeutend zu erleichtern, daß der Kaseinlösung eine Lösung von Viskose oder Zellulose in basischen Lösungsmitteln zugesetzt wird. Dieser Zusatz erfolgt derart, daß man sich eine Lösung von Zellulose mittels eines gebräuchlichen basischen Lösungsmittels, z. B. Kupferoxydammoniak oder eine Viskoselösung herstellt und die fertige dicke Lösung der fertigen Kaseinlösung zusetzt, oder in einer mehr oder weniger verdünnten Zelluloselösung soviel Kasein in einem basischen Lösungsmittel löst, bis eine fadenziehende Flüssigkeit erhalten wird. Wenn man die gleiche Base anwendet, lassen sich die bekannten Zelluloselösungen mit der Kaseinlösung in jedem Verhältnis mischen. Zweckmäßig werden 5—10 Prozent trockene Zellulose auf das trockene Kasein berechnet zugesetzt. — Die so hergestellten Fäden zeichnen sich durch große Festigkeit und Elastizität aus.

Bei der Herstellung der Kaseinlösungen mittels Alkalilösungen zwecks Verarbeitung auf künstliche Haare muß man nur darauf achten, daß die Lösungen genügende Viskosität besitzen, d. h. fadenziehend sind. Bisher war das nur bei wäßrigen Lösungen zu erreichen, wobei auf 1 Teil trocknes Kasein je nach dessen Rein-

*) Vergl. auch den Artikel „Herstellung künstlicher Borsten“, 1914, Heft 19, S. 337.

heitsgrad 3—7 Teile Wasser erforderlich sind. Ein derartiger Wassergehalt in den Spinnlösungen hat aber einen entsprechenden Wassergehalt in den daraus gefällten Kaseinfäden zur Folge, wodurch beim Trocknen der Fäden deren Aneinanderkleben stattfindet. Versuche von Dr. Fr. Todtenhaupt in Harburg a. d. Elbe haben nun, wie in der Patentschrift 203 820 Kl. 29b des näheren ausgeführt ist, ergeben, daß bei passendem Ersatz eines Teiles des Wassers durch Alkohol es ohne weiteres gelingt, durch Fällen mit Säuren oder sauren Salzen Fäden von großer Feinheit zu gewinnen, die sich bündelweise vereinigen und ohne Aneinanderkleben unmittelbar auf den Walzen getrocknet werden können. Das Verhältnis zwischen Alkohol und Wasser kann verschieden gewählt werden; es richtet sich sowohl nach dem zu verarbeitenden Kasein als auch nach der Temperatur, bei der die Verspinnung erfolgt; das jeweils günstigste Verhältnis wird durch Vorversuche festgestellt. — Eine sehr gut fadenziehende Lösung von Kasein will Dr. Todtenhaupt in Dessau gemäß D. R.-Patent 183 317 Kl. 29b (vergl. auch österreichische Patentschrift 28 290) mittels Chlorzink als Lösungsmittel erhalten, die in ein Fällbad gepreßt, zusammenhaltende, nicht aneinanderklebende Fäden gibt, die nach der üblichen Härtung mit Formaldehyd genau so verarbeitet werden kann, wie natürliche Seide oder Haare. Zur Ausführung des Verfahrens verwendet man mittels Lab oder Säuren frisch aus Milch gefälltes Kasein oder ein beliebiges Handelskasein. Frisch gefälltem Kasein setzt man zweckmäßig trocknes Chlorzink, trocknem Handelskasein eine konzentrierte Chlorzinklösung zu und erwärmt dann auf dem Dampfbade, bis eine vollständig klare oder schwach opalisierende Lösung entstanden ist, der man beliebig Glyzerin und dergl. zusetzen kann. — Die Menge des anzuwendenden Chlorzinks ist bei Benützung von Handelskasein abhängig von der Art der Herstellung und der Reinheit des betreffenden Produktes. Durchschnittlich braucht man zur Herstellung einer Lösung auf 10 Teile trocknes Handelskasein 5—8 Teile Chlorzink und 10—20 Teile Wasser. Als Fällbadflüssigkeit dient reines Wasser, verdünnte Säure, Lösungen von Salzen oder Basen, verdünnter Methyl- oder Aethylalkohol oder ähnliche leichte Flüssigkeiten. Die Einwirkung des Formaldehyds erfolgt entweder im Fällbade selbst, indem diesem selbst der Aldehyd zugesetzt wird oder nachher mittels flüssigem oder gasförmigem Formaldehyd.

L. E. Jannin macht in der französischen Patentschrift 342 112 den Vorschlag, Gelatine als Material für die Herstellung künstlicher Haare zu benutzen. Beispielsweise versetzt man 1 kg Gelatine mit 1 l Wasser und 100 g Glyzerin, gibt event. Farbstoffe zur Erzielung des gewünschten Tones hinzu und preßt das Gemisch bei 80—100° C aus Spinnöffnungen von gewünschter Größe aus, worauf die Härtung des Fadens durch Formaldehyd oder Chromalaun erfolgt. — In dem Zusatzpatent 7824 empfiehlt der Erfinder nur 20 g Glyzerin zu einem Kilo Gelatine und 1 l Wasser zuzusetzen. Je nach dem Verwendungszweck der Kunsthaare erfolgt deren Trocknen unter Spannung oder ohne solche.

Weiter finden wir in der Literatur eine Reihe von Verfahren beschrieben, die sich insbesondere auf die Darstellung von künstlichem Roßhaar beziehen. Natürliches Roßhaar besteht bekanntlich aus einem ungezwirnten, geschlossenen, ziemlich starken Faden. Wenn man nun einen künstlichen Roßhaarfaden aus Zellulose, Nitrozellulose oder Zellulosederivaten dadurch herstellen will, daß man ihn aus einer der Dicke des natürlichen Roßhaares entsprechenden Ausflußöffnung bildet, so weist ein solcher Faden den Nachteil auf, daß er spröde ist, nur geringe Zugfestigkeit besitzt und beim Zusammenknüpfen mehrerer solcher Fäden an den Knüpfstellen leicht abreißt. Die Vereinigten Kunstseidefabriken A. G. in Frankfurt a. M. wollen diesen Uebelstand nach den Angaben der Patentschrift 135 309 Kl. 29b (vergl. auch österreichische Patentschrift 5195, amerikanische Patentschrift 680 619 und britische Patentschrift 20 561 v. J. 1900) beseitigen. Zu dem Zweck läßt man zwei oder mehr entsprechend dünne Fäden, die aber etwas dicker sind als bei der Herstellung künstlicher Seide, unmittelbar nach dem Austreten aus dem Spinnröhrchen in eine Erstarrungsflüssigkeit oder Luft zu einem Faden zusammenlaufen. Diese Vereinigung der dünnen Fäden muß möglichst unmittelbar nach dem Austritt aus dem Spinnröhrchen erfolgen, damit die einzelnen Fäden noch imstande sind, sich gegenseitig zu einem vollständig geschlossenen dicken, roßhaarähnlichen Faden verschmelzen können, der in üblicher Weise gehärtet, gegebenenfalls denitriert und gefärbt wird.

In der Patentschrift 129 240 Kl. 29b (vergl. auch österreichische Patentschrift 8359, amerikanische Patentschrift 713 999 und britische Patentschrift 17 759 v. J. 1900) beschreiben dieselben Fabriken ein Verfahren zur Herstellung von künstlichem Pferdehaar, dessen wesentliches Merkmal darin besteht, daß ein Faden von der dem Pferdehaar entsprechenden Dicke aus Baumwolle, Ramie, Zellulose, Viskose, Nitrozellulose, künstlicher Seide oder dergl. durch ein entsprechendes Lösungsmittel wie Kupferoxydammoniak, Chlorzink, Aetheralkohol oder Schwefelsäure hindurchgeführt und dadurch die einzelnen Fasern des Fadens so erweicht bezw. aufgelöst werden, daß sie sich zu einem einzigen vollkommen homogenen Faden von glatter geschlossener Oberfläche vereinigen, wonach dieser Faden durch eine Erstarrungsflüssigkeit gezogen oder der Luft ausgesetzt wird, um die weitere Einwirkung des Lösungsmittels aufzuheben und die Form des geschlossenen Fadens zu erhalten. Um etwaige fehlerhafte Stellen des Fadens zu verbessern, kann der Faden mit einer Gummilösung, Gelatine oder Kollodium weiterbehandelt werden.

In der Patentschrift 181 784 Kl. 29 machen die Vereinigten Kunstseidefabriken A. G. in Kelsterbach a. M. den Vorschlag, geschlossene roßhaarähnliche Fäden aus Abfällen von gezwirnten Kunstseidefäden, welche einen haarigen Charakter zeigen und daher schwierig verwertbar sind, herzustellen mittels gelöster Nitrozellulose oder Zellulose, die sich durch großen Glanz auszeichnen. Zu dem Zweck entzwirnt man derartige Abfälle; event. mehrere Fäden zusammen auf einer beliebigen Zwirnmaschine bis auf einige Drehungen pro Meter durch sogen. Aufzwirnen. Der so gewonnene neue aufgedrehte Faden wird nun, wie üblich, durch ein Gefäß gezogen, in dem sich Kollodium befindet. Sobald der Faden damit durchtränkt ist, wird er bei seinem Austritt aus dem Gefäß durch Abstreifen von dem überschüssigen Kollodium befreit. Nach längerem Durchführen durch die Luft erstarrt das anhängende Kollodium. Um ein Kleben zu verhüten, wird der runde, geschlossene Faden dann auf Haspeln oder Spulen langsam aufgewickelt und getrocknet. Danach wird er event. denitriert und gefärbt. An Stelle des Kollodiums kann man auch Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak oder Chlorzink, Viskose und Zellulosetetraazetat verwenden. In diesen Fällen führt man den Faden, da ein Erstarren an der Luft nicht stattfindet, durch geeignete Säuren, Chlorammoniumlösung und dergl. zwecks Ausfällung der Zellulose, worauf er gewaschen und getrocknet wird.

Aus einer Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak sollen nach den Angaben der Vereinigten Glanzstoffabriken A. G. in Elberfeld dicke roßhaarartige Fäden hergestellt werden (vergl. D. R.-Patent 186 766 Kl. 29, österr. Patentschrift 32 377, amerikanische Patentschrift 856 857, französische Patentschrift 351 206 und britische Patentschrift 1284 v. J. 1905). Bis-

her wurde die Zellulose aus den Lösungen mittels saurer Fällungsmittel, z. B. Essigsäure oder Schwefelsäure, von 30—65 pCt. abgeschieden unter gleichzeitiger Formung der Zellulose in die gewünschten Gebilde. Hiernach kann man wohl feine, zur Herstellung künstlicher Seide geeignete Fäden, nicht aber solche, die zur Herstellung dicker, roßhaarähnlicher Gebilde brauchbar sind, erhalten. Die Erfinderin stellte nun fest, daß man dicke, roßhaarartige Fäden von wertvollen Eigenschaften aus einem Guß erzeugen kann, wenn man Basen, insbesondere konzentrierte Kali- oder Natronlauge als Fällungsmittel an Stelle der Säuren verwendet. In rohem Zustand sind die durch Alkalien erhaltenen Abscheidungen kupferhaltig und demnach gefärbt. Durch Behandeln mit Säuren, Schwefelwasserstoffgas, schwefliger Säure, Chromsäurelösung oder dergl. kann die Färbung der Gebilde beseitigt werden. Beispielsweise wird Zellulose irgendwelcher Art bei niedriger Temperatur mit konzentrierten Aetzalkalien gründlich hydratisiert und in üblicher Weise durch kurzes Einwirken verhältnismäßig verdünnter Bleichflüssigkeiten gebleicht, ausgewaschen, abgeschleudert und 240 kg von so vorbereiteter Zellulose ohne vorherige Trocknung in 3000 l Kupferoxydammoniak bei niederer Temperatur gelöst und durch Kapillarröhrchen von entsprechender Weite, etwa 0,5 mm, in konzentrierte Natronlauge von 30 pCt. hingepreßt. Der erhaltene Kupferzellulosefaden wird aufgespult, von anhaftender Natronlauge durch Waschen befreit und unter Spannung bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Wenn man hiebei von dem frischgefällten Zellulosekupferoxydammoniak die anhaftende Natronlauge sofort abwäscht, so erhält man Fäden von großer Wasserfestigkeit und Elastizität; letztere Eigenschaften sind noch einer wesentlichen Steigerung fähig, wenn man gemäß D. R.-Patent 188113 Kl. 29b (vergl. auch österreichische Patentschrift 33277, amerikanische Patentschrift 804191, britische Patentschrift 1745 v. J. 1905 und französische Patentschrift 351207) die Gebilde nach der Fällung nicht sogleich wäscht, sondern noch einige Zeit in der Fällungsflüssigkeit beläßt oder mit frischer konzentrierter Natronlauge weiter behandelt. In ersterem Falle hat man durch Zugabe von frischer konzentrierter Natronlauge zu bewirken, daß der Ammoniakgehalt der Natronlauge nicht über 60 g im Liter Lauge steigt, um infolge beginnender Wiederauflösung ein Aufrauhen der Oberfläche der künstlichen Roßhaarfäden zu vermeiden. Das Gebilde muß umso länger in der ammoniakalischen oder frisch konzentrierten Natronlauge verbleiben, je dicker es ist. Wenn man die Kupferzellulosefäden nicht nachbehandelt, so verlieren solche von etwa 300 Deniers 50 bis 60 pCt. an Festigkeit beim Benetzen mit Wasser, während solche, die etwa ½ Stunde nachbehandelt worden sind, nur noch 30 pCt. verlieren. Die aus nachbehandelter Kupferzellulose erhaltenen Zellulosegebilde nehmen beim Behandeln mit Farbstoffen eine intensivere Färbung an als solche aus nicht nachbehandelter Kupferzellulose. — Zur Vermeidung von Formveränderungen der Gebilde werden diese bei gewöhnlicher Temperatur, wie üblich, unter Spannung getrocknet.

Um durchsichtige, feste, elastische Zellulosefäden, die als Roßhaarersatz verwendet werden sollen, herzustellen, indem man in Kupferoxydammoniak gelöste Zellulose durch zylindrische oder schlitzförmige Oeffnungen in Schwefelsäure auspreßt, soll man nach Angaben der Ersten österreichischen Glanzstoff-Fabrik A. G. in Wien (vergl. östereichische Patentschrift 33278) die Fäden durch Behandeln mit 30—65 prozentiger Schwefelsäure ihres Kupfers und Ammoniaks berauben und nach dem Aufwickeln auf einen starren Zylinder in einem konzentrierten Natronlaugebad einige Zeit sich drehen lassen und dann erst bis zur Entfernung der Natronlauge mit Wasser, dem zweckmäßig geringe Mengen Essigsäure zugesetzt sein können, waschen und unter Spannung trocknen; hierbei erhält man glasartig durchsichtige Fäden von großer Festigkeit und Elastizität.

Ch. N. Waite will gemäß amerikanischer Patentschrift 791385 und 791386 künstliches Roßhaar aus wasserfesten Fasern gewinnen, indem er diese durch eine Viskoselösung führt, und sobald sie gehörig damit imprägniert sind, trocknet; das Verfahren wird so oft wiederholt, bis der Faden das verlangte Gewicht besitzt. Nach dem letzten Trocknen wird der Faden dann in Wasser erweicht, die Viskose in üblicher Weise zersetzt und das Gebilde dann gewaschen und getrocknet. Um das Produkt wasserfest zu machen, behandelt man es mit schwer flüchtigem Petroleumöl oder dergl. —

Es ist bereits bekannt, durch Ueberziehen eines Baumwollfadens mit einer Zelluloselösung von 5 pCt. Zellulosegehalt und mehr, Koagulieren und Fixieren der Zellulose einen Kunstseidefaden von hohem Glanz und Festigkeit herzustellen (vergl. britische Patentschrift 3898 v. J. 1898). Ein gleichmäßiges Garn von beliebiger Stärke, wie es für die Darstellung von künstlichem Roßhaar nötig ist, kann man hierdurch aber nicht gewinnen. Graf Guido Henckel Fürst von Donnersmarck in Neudeck in Oberschlesien gibt nun in der Patentschrift 189140 Kl. 29b (vergl. auch österreichische Patentschrift 29053) ein Verfahren an, um durch Ueberziehen von Rohgarnfäden mit Viskoselösungen einen dem tierischen Haar gleichenden Faden herzustellen, der durch eine auf dem Innenfaden gebildete und mit diesem gleichsam verschweißte Zellulosefilmschicht hervorragende Elastizität und Steifigkeit besitzt, gut bleich- und färbbar ist und sich durch hohen Glanz auszeichnet. Der vorgeschlagene Arbeitsgang ist folgender: Man führt den Rohgarnfaden durch mit Viskoselösung gefüllte Behälter, die feine, beliebig regelbare Ausflußöffnungen für die austretende Viskoselösung haben, wobei durch die Mitte der Ausflußöffnungen gleichzeitig mit der Viskoselösung der Rohgarnfaden austritt. Durch Regelung des Konzentrationsgrades der Viskoselösung und der Größe der Ausflußöffnungen hat man es in der Hand, den Rohgarnfaden nach Belieben mit einer mehr oder weniger starken gleichmäßigen zylindrischen Appretur zu versehen. Man kann die Verteilung der Appretur auf dem Faden auch noch dadurch verbessern, daß man den Faden auf dem Wege von der Austrittsöffnung zum Koagulierungsbade eine kurze Strecke vertikal durch die Luft führt. Man läßt ihn dann in eine Koagulationsflüssigkeit (Säure, Ammonsalzlösung oder dergl.) eintreten, fixiert danach mit Säuren in üblicher Weise und trocknet. — Die Fürst Guido Donnersmarckschen Kunstseiden- und Azetatwerke beschreiben in der französischen Patentschrift 370741 (vergl. auch britische Patentschrift 23683 v. J. 1906) ein Verfahren zur Herstellung elastischer Fäden, die beispielsweise als künstliches Roßhaar Verwendung finden sollen, welches darin besteht, daß zwei oder mehr Fäden aus Baumwolle, Zellulose, Nitrozellulose, Ramie, Kunstseide und dergl. einzeln, verzwirnt oder nicht verzwirnt durch eine Lösung von Zellulose (Viskose, Kollodium, Azetylzelluloselösung) zum Zwecke des Verklebens miteinander hindurchgeführt werden und dann die Zellulose unter dauerndem Zusammenhalten der Fäden ausgefüllt wird; um die gewünschte Beschwerung zu erreichen, wird das Verfahren mehrmals wiederholt, bis die Fäden die erforderliche Dicke erreicht haben. Darauf wird der Faden durch heiße Luft geführt oder zweckmäßiger noch mit Säuren, sauren Salzen oder Ammoniaksalzen behandelt und fertig gemacht.

(Schluß folgt.)

Die Entwicklung der Kunstseideindustrie in den Jahren 1913 und 1914.

Von Dr. K. Süvern-Berlin. (Fortsetzung.)

Von der Viskoseseide wenden wir uns zu der gleichfalls noch recht wichtigen Kupferseide. Eine zum Lösen von Zellulose dienende Kupferoxydammoniaklösung stellten Peter Spence and Sons Ltd. in Manchester in der Weise her, daß Kupfer im Zustande feinster Verteilung aus einem geeigneten Kupfersalz oder der Lösung eines solchen durch ein lösliches Reagens, z. B. Titansesquioxydsulfat, oder durch die Lösung eines solchen niedergeschlagen wird, worauf dieses im Zustande molekularer Verteilung befindliche Kupfer, nachdem es erforderlichenfalls gewaschen worden ist, mit Luft und Ammoniak in Gegenwart von Wasser behandelt wird. Es lassen sich so Kupferoxydammoniaklösungen viel schneller als nach den zur Behandlung des Kupfers bekannten Verfahren herstellen und die erhaltenen Lösungen haben infolge eines höheren Prozentgehaltes an Kupfer eine größere Lösungsfähigkeit (D. R.-Patent 264952 vom 12. X. 1912, franz. Patent 449801, brit. Patent 25532/1911, belg. Patent 250441). Haltbare Kupfersalze für Kupferoxydammoniakzelluloselösungen stellte die Glanzfäden-Akt.-Ges. in Berlin dadurch her, daß der Kupfersulfatlösung zunächst eine zur vollständigen Fällung des Kupferhydroxyds ungenügende Menge Alkalihydroxyd und darauf Alkalibikarbonat zugesetzt wird. Als Vorteil des Verfahrens wird der Wegfall der künstlichen Kühlung hervorgehoben (D. R.-Patent 269787 vom 16. XII. 1908). Eine Lösungsflüssigkeit für Zellulose stellte ferner Max Wassermann in Kalk-Cöln in der Weise her, daß pulverförmiges Kupferoxydul unter Zugabe von entsprechenden Mengen Chlorammonium bei niedriger Temperatur in Ammoniak aufgelöst und der Mischung Kali- oder Natronlauge solange zugesetzt wird, bis sich ein hellblauer Niederschlag bildet, der sich in der Kälte ziemlich rasch und vollständig absetzt und von dem die überstehende Lösung abgezogen werden kann. Die Lösungen sollen einen bisher nicht erreichten Kupfergehalt besitzen (D. R.-Patent 274658 vom 10. I. 1913). Um in der gewohnten Weise hergestellte Kupferoxydammoniaklösungen soweit als möglich mit Kupfer anzureichern, ohne ihren Ammoniakgehalt zu erhöhen, läßt B. Borzykowski das Kupferhydrat in der Lösung selbst entstehen. Er setzt zu der anzureichernden Lösung Kupfersulfat und eine äquivalente Menge Alkali in wäßriger Lösung, es bildet sich Alkalisulfat und Kupferhydroxyd und dieses löst sich sofort in der Kupferlösung auf (franz. Patent 450193, brit. Patent 24996/1912, belg. Patent 251118, Ver. St. Amer. Patent 1100518). Als Ausgangsstoff für die Herstellung der Spinnlösung verwendeten C. A. Müller und Dr. D. Wolf in Teplitz-Turn die aus der Hopfenranke oder verwandten Pflanzen gewonnene Faser (D. R.-Patent 256351, brit. Patent 5659/1912) und konzentrierte, ammoniakarme Kupferoxydammoniakzelluloselösungen stellte die Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H. in Groß-Auheim dadurch her, daß sie Kupferoxydhydrat oder basische Kupfersalze, konzentrierte Ammoniakflüssigkeit und Zellulose in Gegenwart von Eisstücken aufeinander einwirken läßt. Die Ammoniakersparnis hat ihren Grund in der niedrigen Temperatur, bei der die Reaktionen vor sich gehen und der hohen Ammoniakkonzentration im Anfang. Denn Ammoniak und Eis bilden eine Kältemischung mit Temperaturen unter 0°, die Löslichkeit von Kupferhydroxyd in Ammoniak steigt aber mit fallender Temperatur. Dieselbe Menge Kupferhydroxyd braucht also zur Lösung um so weniger Ammoniak, je niedriger die Temperatur ist (D. R.-Patent 260650, österr. Patent 64081). Zur Herstellung eines innigen Gemenges von Zellulose und Kupfer wurde von Peter Spence and Sons Ltd. in Manchester so vorgegangen, daß metallisches Kupfer in feinster Verteilung auf und in der Zellulosemasse niedergeschlagen wird. Es wird z. B. die fein verteilte Zellulosemasse mit einer entsprechend starken Lösung von Kupfersulfat durchtränkt. Dazu wird eine genügend starke Lösung von Titansesquioxydsulfat hinzugefügt, welche die Kupfersulfatlösung reduziert und metallisches Kupfer in feinster Verteilung auf und in der Zellulosemasse ausfällt und niederschlägt. Das Kupfer ist auf diese Weise gleichmäßig durch die ganze Zellulesemasse verteilt niedergeschlagen und dieser gleichmäßige Niederschlag und die gleichmäßige Verteilung des Kupfers helfen wesentlich bei der Herstellung einer gleichmäßigen Zelluloselösung. Das innige Gemenge von fein verteiltem, metallischem Kupfer und Zellulose wird alsdann filtriert, gewaschen und der gemeinsamen Einwirkung von Luft und einer genügenden Menge wäßriger Ammoniaklösung ausgesetzt. Das Kupfer oxydiert sich leicht und geht schnell in Lösung (D. R.-Patent 264951, brit. Patent 25533/1912, franz. Patent 449803, belg. Patent 250442). Die bei der Herstellung der Kupferlösung aus Kupfersalzen, Ammoniak und fixen Alkalien sonst notwendige Entfernung der Alkalisalze durch Kühlung vermeidet O. Müller dadurch, daß er zunächst das Kupfersalz unter Rühren mit einer glyzerinhaltigen Kochsalzlösung vermischt und dann mit einer wäßrigen Ammoniaklösung von bestimmtem Gehalt und mit einem bestimmten Gehalt an Aetzalkali behandelt. In einer solchen Lösung löst sich das Kupfersalz vollständig auf, gibt man in eine solche Lösung Zellulose, so entsteht sofort eine viskose Lösung, die man beliebig mit Wasser verdünnen kann. Man braucht nur das 4—6fache an Ammoniak vom spez. Gewicht 0,91, ohne daß sich eine Kristallausscheidung während oder nach der Auflösung zeigt. Die Auflösung des Kupfersalzes wie der Zellulose findet bei jeder Temperatur statt, auch beim Kühlen auf 0° scheidet sich nichts ab. Die Lösung ist in gut verschlossenen Gefäßen fast unbegrenzt haltbar (franz. Patent 451406, belg. Patent 251128). Für die Herstellung künstlicher Seidenfäden aus in Kupferoxydammoniak gelöster Zellulose mittels Alkalilauge als Fällmittel empfahl die Hanauer Kunstseidefabrik Akt.-Ges. das Anwärmen der Zelluloselösung vor ihrem Eintritt in das erwärmte oder nicht erwärmte Fällbad (D. R.-Patent 255549, Ver. St. Amer. Patent 1066785). Ein kontinuierliches oder nur beschränkt unterbrochenes Verfahren zur Herstellung von Zellulosefäden durch Fällen von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen mittels zuckerhaltiger Natronlauge wurde den Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld geschützt. Danach werden die der Fällflüssigkeit entsteigenden Fäden auf eiserne Trommeln in üblicher Weise aufgenommen, dann mit warmem Wasser abgespritzt, bis sie eben klar hellgrün, aber noch nicht trübe türkisblau sind, dann von der nunmehr in warmes Wasser zwecks leichter Abschwemmung der Fäden eintauchenden Walze abrollend über eine geheizte Fläche einer Zwirnspule oder einer Spule oder einem Haspel zugeführt und zweckmäßig vorher noch mit Seifenwasser genetzt (D. R.-Patent 259816, österr. Patent 60446). Dieselbe Firma fand, daß man bei Verwendung von Natriumlaktat oder glykolsaurem Natron, zwei außerordentlich leicht löslichen Salzen, den Gehalt des Fällbades an Aetzalkali ganz bedeutend verringern kann, ohne daß die Energie der Fällkraft des Bades herabgesetzt wird. Man erhält bei

Verwendung eines Bades aus z. B. 100 ccm konzentrierter Lösung von milchsaurem Natron und 2,5 g Aetznatron bei etwa 50° direkt so feste Fäden, daß sie mit derselben Geschwindigkeit aufgewickelt werden können, wie wenn es Fäden aus konzentrierter Natronlauge wären, was mit so schwacher Natronlauge an sich nicht möglich ist. Auch weinsaure oder zitronensaure Salze sind verwendbar (D. R.-Patent 268261, brit. Patent 4922/1913, schweizer. Patent 63328, franz. Patent 454811, belg. Patent 254219). Metallähnliche Textilfäden, die zu den verschiedensten Zwecken geeignet sind, erzeugte P. Spence and Sons Ltd. dadurch, daß auf und in einem aus einer Kupferoxydammoniakzelluloselösung hergestellten Faden oder Gewebe das aus der Lösung stammende Kupfer durch ein Reduktionsmittel ausgeschieden und niedergeschlagen wird (D. R.-Patent 265204, franz. Patent 449802).

Nitroseide. Um eine Kunstseide zu erhalten, die der Einwirkung von kochendem Wasser widersteht, also heiß gewaschen werden kann, und die gleichzeitig eine verminderte Entzündlichkeit aufweist, setzen C. Shrager in London und R. D. Lance in Vernouillet dem zu verspinnenden Kollodium Metallresinate von hohem Schmelzpunkt, besonders Zinkresinat oder Magnesiumresinat zu, und zwar nicht über 20%, um die Schmiegsamkeit des Endproduktes nicht herabzusetzen (D. R.-Patent 271747). Verschiedene Nachteile des Naßspinnverfahrens, wie das Verwenden trockner Nitrozellulose, vermeiden E. Berl und M. Isler in Tubize dadurch, daß sie die wie gewöhnlich abgeschleuderte feuchte Nitrozellulose mit 20—30% Wassergehalt in Aether-Alkohol lösen, und zwar in einem Gemisch von 40—50 Teilen Aether und 50—60 Teilen Alkohol und statt des Fällbades aus reinem Wasser ein solches aus erwärmtem, verdünntem Alkohol von zweckmäßig 25—50 Volumprozent verwenden. Man erhält sehr elastische, klare, in ihrem Querschnitt durchaus regelmäßige Fäden. Die Entfernung des Aethers aus dem koagulierten Produkte geht um so besser vor sich, je näher das Fällbad dem Siedepunkte des Aethers, 35,5° C. gehalten wird. Es können so Spinngeschwindigkeiten innegehalten werden, die denen des Trockenspinnverfahrens mit 40—50 m in der Minute nicht nachstehen. Durch geeignete lange Führung der Fäden in der Fällflüssigkeit kann die Hauptmenge des Aethers und durch Nachbehandeln der Spinnprodukte mit Wasser fast aller Alkohol mühelos wiedergewonnen werden (D. R.-Patent 273936). Eine Maschine zum Verspinnen von Kollodium im luftleeren oder luftverdünnten Raum wurde M. Denis in Mons, Belg., durch D. R.-Patent 277154 geschützt. Das Wesentliche an dieser Vorrichtung, auf deren Einzelheiten nicht eingegangen werden kann, ist, daß Spinndüsen, Fadenführungen und Aufspulvorrichtungen bei senkrechter Anordnung in Glocken oder Rezipienten untergebracht sind und der Spulenwechsel und die Ueberführung des Fadens von einer vollbewickelten Spule zu einer leeren durch eine Verschiebung der Spindel bewirkt wird, ohne den Spinnvorgang zu unterbrechen. Zur Wiedergewinnung von Alkohol und Aether bei der Verspinnung von Kollodium zu Kunstseide verwendete A. Bergé in Brüssel Ameisensäure oder Essigsäure, Amylalkohol, Tetrachloräthan und Nitrobenzol (belg. Patent 250816). Zur direkten und kontinuierlichen Wiedergewinnung der Lösungsmittel bei der Herstellung künstlicher Seide schlug A. G. Lointier in Brüssel eine Einrichtung vor, bei der auf der ganzen Oberfläche der bearbeiteten Produkte die Luft- und Flüssigkeitsmenge verteilt und wieder weggenommen wird, die gerade notwendig ist, um die Lösungsmittel zu verdampfen. Die Organe des Spinnstuhls sind in einem Kasten mit Glasscheiben eingeschlossen (belg. Patent 253805). Derselbe Erfinder machte ferner Milchsäure oder ihre Derivate der Lösungsmittelwiedergewinnung dienstbar (belg. Patent 253831). M. Denis in Mons, Belg., und S. Barbelenet in Reims erhielten ferner das D. R.-Patent 267509 auf eine Vorrichtung zur Lösungsmittelwiedergewinnung, bei der die Lösungsmittel bei selbsttätiger Arbeit und ohne weitere Behandlung in ununterbrochenem Kreislauf in Rohrleitungen, die von der Abführstelle bis zur Wiedereintrittsstelle vollständig geschlossen sind, dadurch zurückgewonnen werden, daß man sie durch Kühlbäder führt. Der geschlossenen Rohrleitung, in der die zunächst mit den Dämpfen des Lösungsmittels gesättigte, dann aber von diesen Lösungsmitteln befreite Luft von der Abführstelle bis zur Wiedereinführungsstelle in die Spinnvorrichtung kreist, wird in den Kühlbädern eine ebenfalls vollständig geschlossene Rohrleitung für einen Kühlstrom entgegengeleitet, so daß ein gegenseitiger Austausch der Wärme- und Kältegrade zwischen dem gesättigten und alsdann von der Feuchtigkeit und den Dämpfen befreiten Luftstrom einerseits und dem Kühlstrom andererseits erfolgt. Zur Wiedergewinnung der flüchtigen Lösungsmittel spinnt J. Delpech in Paris in wäßrige Lösungen von Körpern, die zugleich in Wasser und Alkohol löslich sind und deren wäßrige Lösungen für Alkohol eine größere Aufnahmefähigkeit haben als reines Wasser. Solche Stoffe sind Kalzium-, Magnesium-, Zink- und Aluminiumsalze, die in Wasser und Alkohol löslich sind (belg. Patent 263359).

(Fortsetzung folgt.)

Verfahren zur Herstellung plastischer Massen.

Zusammengestellt von Dr. S. Halen. (Schluß.)

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
Otto Kettembeil in Eisenach	Oesterr. Patent Nr. 60261	Magnesitmehl, Füllstoffe, Seife, Sulfatlösung und Chlormagnesiumlauge werden vermischt = fugenloser Belag.
Rudolf Rausch u. Pauline Götzinger in Wien	Oesterr. Patent Nr. 61872	Platten aus Kopalharz werden in Formen eingeschlossen, die erstere fest umschließen, aber flüssigkeitsdurchlässig sind und dann in einer Kochsalzlösung zwecks Entziehung des Oels gekocht = Bernstein-Imitation.
James C. Ross in Colorado-Springs (Colorado)	Amerik. Patent Nr. 984240	Man nimmt rohen Elaterit, mahlt ihn, fügt einen flüssigen Brennstoff hinzu, brennt das Gemisch an der offenen Luft, so daß die Luft zu allen Teilen hinzu kann und läßt das geschmolzene Produkt abkühlen und erhärten = plastische Masse.
Christopher Joseph Healy in New-York	Amerik. Patent Nr. 990261 und 1051953	Man löst ein Harz in einem geeigneten Lösungsmittel, fügt ein Oel hinzu und einen Teerfarbstoff und sprüht die Mischung auf eine saure Lösung = dünne blattähnliche Tafeln.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
Edouard Heckel in Marseille	Amerik. Patent Nr. 994 922	Man mischt Mehl, das Stärke und Amylopectin enthält, Kaliumbichromat und Portlandzement = plastische Masse.
Clarence Jesse Crum in Ottawa (Kansas)	Amerik. Patent Nr. 995 227	Man mischt Flachssamen, Graphit, Ruß, Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff = Automobilreifenfüllmasse.
John B. Hall in Philadelphia	Amerik. Patent Nr. 1 000 598	Man mischt eine zerkleinerte, faserige Substanz mit einer Tonemulsion, einer öligen oder harzigen Substanz und einer viskosen Masse und trocknet das Ganze = plastische Masse.
Walter Hunewell Underwood in New-York	Amerik. Patent Nr. 1 012 030	Man verleibt einer plastischen Masse Metallgarn ein = plastische Masse.
George S. Donahey in Pittsburg (Kansas)	Amerik. Patent Nr. 1 015 426	Man mischt Kohlenton, Kohlenschiefer, Sand und Rohpetroleum, formt die Mischung und erhitzt die Gegenstände = feuer- und wasserfeste Körper.
Edward Foster in Auckland (Neu-Seeland)	Amerik. Patent Nr. 1 019 776, brit. Patent Nr. 9493/1910	Man mischt Natriumsilikat, Asbestbrei, Oel, Alkali und Wasser = Dampfkesselisoliermasse.
Webster Barrows und Hector L. Moreau in Boston	Amerik. Patent Nr. 1 020 679	Einen abzubildenden Körper überzieht man mit Paraffin, Wachs, Harz und schließlich mit einer plastischen Masse = Modelliermasse.
Edwin Taylor in Brooklyn (New-York)	Amerik. Patent Nr. 1 020 781	Gemisch von Ton, Kokosnußfaser und vulkanisiertem Oel = plastische Masse.
Thomas Edward Conway in Galena (Kansas)	Amerik. Patent Nr. 1 020 801	Eisenoxyd, Bleikarbonat, Zinkoxyd, Kupferoxyd und gewöhnliches Pech werden gemischt = plastische Masse.
Frank Leo Cavagnaro in Winsted (Conn.)	Amerik. Patent Nr. 1 023 992	Tierisches Oel, Zylinderöl, Talg und gelöschter Kalk werden gemischt = plastische Masse.
Emile Hamming in Passaic (New-Jersey)	Amerik. Patent Nr. 1 025 268	Man mischt Asbest, Kohlenteer, Pech und den nichtflüssigen Rückstand des Anthrazenöles = isolierend wirkende Masse.
Marcus P. Andrews in Petersburg	Amerik. Patent Nr. 1 031 505	Man bringt Holzfasern in eine Atmosphäre von trockenem oder überhitztem Wasserdampf (unter Zufügung eines Konservierungsmittels wie Kreosot) und dann in ein Bad eines viskosen Bindemittels. Hierauf formt man Blöcke aus der Masse = plastische Masse.
Charles L. Alexander in Charlotte (Nord-Carolina)	Amerik. Patent Nr. 1 040 838	Metall wird in fein verteiltem Zustande mit Wachs, Fettsäuren und dgl. gemischt = plastische Masse.
William David Ashton Bost in Paisby (Schottland)	Amerik. Patent Nr. 1 044 126, brit. Patent Nr. 2903/1910	Gemisch von Papierbrei, karbonisiertem Holzmehl, harzsauerem Aluminium und Pech = plastische Masse.
Charles Steinmetz in Schenectady (New-York)	Amerik. Patent Nr. 1 049 005	Man mischt gepulverten Talk mit gelatinösem Magnesiumsilikat, formt die Mischung unter Druck und erhitzt = plastische Masse.
Frederick M. Ruschhaupt in Milwaukee (Wisconsin)	Amerik. Patent Nr. 1 051 769	Man mischt Kohlenteerpech, Kohlenteer, Asphaltgummi, Asche, Sand, Zement und Alaun = plastische Masse.
Zaccharias Olsson in River View (Hampton Hill, England)	Amerik. Patent Nr. 1 061 111	Man mischt gelatinöse und hygroskopische Stoffe in flüssiger Form miteinander und setzt der Mischung ein Mineralöl und ein Kohlehydrat zu = plastische Masse.
Eugene von Vargyas in Pittsburg (Penns.)	Amerik. Patent Nr. 1 061 207	Man mischt vulkanisierten Kautschuk, gekörnten Kork und gekörnte Kohlenasche = plastische Masse.
Carl J. Pater in Hartwell (Ohio)	Amerik. Patent Nr. 1 067 542	Gemisch von Magnesiasilikat (Asbestine) und Natriumsilikat = feuer- und wasserfeste Masse.
Ferdinand Gerhard Wiechmann in New-York	Amerik. Patent Nr. 1 067 855	Man mischt vegetabilisches Elfenbein, Kautschuk und ein Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt = plastische Masse.
Ferdinand Gerhard Wiechmann in New-York	Amerik. Patent Nr. 1 067 856	Man mischt Kautschuk, Eiweiß und event. ein Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt = plastische Masse.
Thomas S. Cansey in Arlington (Texas)	Amerik. Patent Nr. 1 062 535	Man mischt Dextrin, gemahlenen Asbest, Magnesia, Glyzerin, Holzalkohol und Wasser Reifenfüllmasse.
Connord O. Stinsbaugh in Seattle (Washington)	Amerik. Patent Nr. 1 076 325	Holzkohle, Portlandzement, Gips, Graphit und Blut = plastische Masse.
Arthur Stanley Quick in London	Amerik. Patent Nr. 1 084 900	Man mischt Hefe mit faserigem Material und erhitzt = plastische Masse.
Livingstone & Doughty Limited in Millstone Lane, Leicester (England)	Brit. Patent Nr. 4402/1910	Man mischt zerkleinerte Füllstoffe mit einer gelatinösen Masse = plastische Masse.
Walter Edwin Windsor Richards in London	Brit. Patent Nr. 7917/1910	Man mischt Teer und Asbest, nachdem man aus ersterem die leichteren (Teer-)Oele abgeschieden hat = plastische Masse.
Walter Francis Reid in Addlestone (Surray)	Brit. Patent Nr. 9858/1910	Man behandelt ein Gemisch von Korkmehl und Leinöl mit Paraffin = plastische Masse.
Dr. Johann Hellpern in Wien	Brit. Patent Nr. 12 224/1910	Mineralische und faserige Stoffe werden unter Erhitzen auf 100—300° C mit Pech behandelt, das Schwefelverbindungen enthält = Masse für Rohre.
Otto Ernst Heuschkel in Victoria Docks (Middesex)	Brit. Patent Nr. 12845/1910	Man befreit Lederabfälle von der Gerbsäure, führt sie in zerkleinerte Form über, mischt sie mit einer schwefelsauren oder salzsauren Magnesiumkarbonatlösung, der Magnesia zugesetzt wurde und formt das Ganze = künstlicher Marmor.
Henry Cowen in Berwick-upon-Tweed und John Lanig i. Hide Hill	Brit. Patent Nr. 14 241/1910	Man überzieht ein Gewebe mit Schellack, Bariumsulfat und Wollabfall = plastische Masse.
Thomas Daniel Kelly	Brit. Patent Nr. 19853/1910	Gummipech, Samen oder Pflanzen von holziger (Zellulose-) Natur werden in einer Lösung von Kalk oder anderen Alkali und Petroleum und Schwefel gekocht = elastische Masse.
James Wallis Cox in London	Brit. Patent Nr. 29075/1910	Rohes Hornmehl wird mit Blut gepreßt und erhitzt = Kunsthorn.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
Frederick Tolkien in East Barnet	Brit. Patent Nr. 1723/1911, franz. Patent Nr. 429507	Gemisch von Kalzium-, Zink- und Bariumchloridlösung und einer Calziumnitratlösung wird mit Glyzerin, Formalin und Mehl versetzt = Kautschukersatz.
W. Charles Johnoon und W. Morgan James in Birmingham	Brit. Patent Nr. 4117/1911	Man mischt Wolle, Hanf oder Flachs und Teer = Automobilreifenfüllung.
Gustav Scholz in Manchester	Brit. Patent Nr. 5673/1911	Magnesit, Holzmehl und Farbstoffe werden gemischt und mit einem Gemisch von phosphoriger Säure, Magnesiumchlorid, Olein und gekochtem Leinölbehandelt = plastische Masse.
Paul R. Zierow in Berlin und Kämmer & Reinhardt in Waltershausen (Coburg-Gotha)	Brit. Patent Nr. 7325/1911	Man mischt pulverisierten, kristallisierten Gips und Magnesia usta sowie Wasser und setzt dann Glyzerin und Wachs oder dergl. hinzu = plastische Masse.
Thomas Marriot in Westminster	Brit. Patent Nr. 16125/1911	Man erhitzt natürliches Bitumen und gibt zu der Schmelze Kaolin = plastische Masse.
Jacob Aktschourin in Aktschurin (Rußland)	Brit. Patent Nr. 18191/1911	Zerkleinertes, harzhaltiges Holz wird mit Alkalilösung behandelt, das Harz abgepreßt und der Rückstand unter Druck und Erhitzen mit Alkalilösung behandelt = Halbstoff.
J. W. Bainbridge in London	Brit. Patent Nr. 29180 1911	Sand wird mit einem dicken Brei oder einer dünnen Paste aus Wasser und Raps- oder Leinsamenmehl und Melasse gemischt = Formmasse.
Nathaniel Jacobson in Manchester	Brit. Patent Nr. 3572/1912	Asbest, ein Bindemittel, Manganoleat und chinesisches Holzöl werden gemischt = plastische Masse.
Harold Jackson in Garstang (Lankaster)	Brit. Patent Nr. 4332/1912	Man mischt Papierbrei mit faseriger Zellulose = plastische Masse.
Edward Ch. Robert Marks in London	Brit. Patent Nr. 4796/1912	Koaguliertes Oel oder eine andere schwammige Masse wird mit Mark gemischt = plastische Masse.
Dr. B. Lach in Wien	Brit. Patent Nr. 12324/1912	Holzabfälle werden z. T. in Viskose übergeführt und diese durch Wasser in gelatinöse Zellulose übergeführt, dann das Ganze gepreßt = Kunstholz.
E. F. Harrison in London	Brit. Patent Nr. 13691/1912	Der Samen der Phytelephas-Palme oder dergl. wird in Pulverform übergeführt und mit Viskose gemischt = plastische Masse.
E. A. Jackson in Lankaster	Brit. Patent Nr. 14650/1912	Fein zerkleinertes Linoleum, Oeltuch oder dergl. und ein unlöslich gemachter Leim werden erhitzt = plastische Masse.
J. Jacques Geistdorfer i. Boulogne-sur-Seine	Brit. Patent Nr. 17842/1912	Man löst Zein (Maiseiweiß) und ein geeignetes mit Naphthalin geschmolzenes Harz = plastische Masse.
Jan Rosen in London	Brit. Patent Nr. 17953/1912	Man lagert dünne Schichten verschiedener Stoffe übereinander = Muttersubstanz von Perlen.
Emile Jasset, Charles Berndac und Ferd. Kowachiche	Franz. Patent Nr. 458036	
The British-Thomson-Houston-Company Limit. in London	Brit. Patent Nr. 23776/1912	Man bringt ein unschmelzbares Reaktionsprodukt von Phtalsäureanhydrid und eines polyhydrischen Alkohol mit einem flüssigen Lösungsmittel in Mischung, bis das Produkt anschwillt, worauf man es unter Druck formt = plastische Masse (Kunstharz).
The British-Thomson-Houston-Company Limit. in London	Brit. Patent Nr. 24059/1912	Man erhitzt Kampfersäure mit einem polyhydrischen Alkohol = Kunstharz.
W. E. Windsor Richards in London	Brit. Patent Nr. 223/1913	Man mischt Kautschuk und Asbest sowie Schwefel und erhitzt = plastische Masse.
Jenny Goepper und Otto Geiger in Obertürkheim	Brit. Patent Nr. 4896/1913	Man mischt Harz, Abfallpech mit nichtsauren hygroskopischen Verbindungen und erhitzt = plastische Masse.
Th. Crompton Redferns in Hyde (Chester)	Brit. Patent Nr. 5083/1913	Man mischt zerkleinerte Faser, Teer und Guttapercha oder Kautschuk = plastische Masse.
Lewis Radmore und William Percival Miller	Franz. Patent Nr. 422146	Man bedeckt einen Kern aus Metall oder dergl. mit komprimiertem Holzbrei, Papiermaché oder dergl. eingehüllt in Kanevas oder dergl. = leichte, polierbare Körper.
Stefan Radvanyi-Riegler	Franz. Patent Nr. 423373	Papierabfälle werden in kaltem Wasser zerkleinert, dann gekocht, von neuem in kaltem Wasser zerkleinert, komprimiert, wieder zerkleinert, dann mit flüssigem Leim, dann mit verdünnter, hierauf mit konzentrierter Stärke gekocht, dann Wasserglas und Zinkoxyd und -chloridlösung zugesetzt und geformt = plastische Masse.
Henri Lorentz	Franz. Patent Nr. 423842	Gemisch aus Leimpasta und Papierpulver = Masse für Puppenköpfe.
Compagnie Générale de Phonographes, Cinématographes et Apparates de Précision	Franz. Patent Nr. 426871	Homogenes Gemisch von Bariumsulfat, Schieferschwarz, Gummilack, Galipotharz und gefärbter, zerkleinerter Seide = Masse für Phonographenplatten.
Edmond Rouvillain	Franz. Patent Nr. 427709	Asbest wird zwischen Walzen mit destilliertem Wasser, Formalin, Alaun und Salmiak behandelt = Asbestholz
Société J. Veyrier & E. Dannhauser	Franz. Patent Nr. 427810	Man schneidet aus Gelatineplatten oder dergl. kleine, runde Blättchen aus = Perlenersatz.
Paul Emile Léon Perdrizet	Franz. Patent Nr. 428626	Ein Kern aus eventuell biegsamem Stoff wird mit Gelatine umgeben, gefärbt und lackiert = Kunstmasse für Modeartikel.
James Hamilton	Franz. Patent Nr. 428868	Ein dünnes Häutchen aus Harzmasse wird mit Farbstoff versehen und einem Oel behandelt = plastische Masse.
R. M. D. Syndicate Ltd.	Franz. Patent Nr. 429576	Man mischt Teer mit Asbest, erhitzt das Gemisch auf 250° C. oder höher, mahlt das erhaltene Produkt, formt und preßt es = plastische Masse.
Charles Kolb	Franz. Patent Nr. 433329	Man mischt Holzmehl, Füllstoffe und Chlormagnesium = plastische Masse.
Chem. Fabrik Lindenhof C. Weye & Co. Aktiengesellschaft	Franz. Patent Nr. 434052	Pech beliebiger Herkunft wird mit mineralischen Pulvern und vegetabilischen zerkleinerten Stoffen geschmolzen = plastische Masse.

Erfinder oder Patentinhaber	Patent	Kennzeichnung des Verfahrens oder der Vorrichtung
Albert Combe	Franz. Patent Nr. 438 418	Man mischt Mehl mit einer konzentrierten Chlorkalziumlösung oder der Lösung eines anderen schmelzbaren Chlorids = plastische Masse.
Paul Collin	Franz. Patent Nr. 439 934	Man mischt Gummilack, Werg, Asbest, Harz, Leim und Oel = Masse zum Bedecken von Metallteilen.
Portolac Holzmasse G.m.b.H.	Franz. Patent Nr. 441 152	Holzmehl wird erst vom Harz befreit und dann wieder mit den Harzextrakten vermischt = plastische Masse.
George A. Henderson	Franz. Patent Nr. 443 287 und Zusatzpatent Nr. 16 033	Man vereinigt Holzstückchen, denen man den Saft entzogen hat durch ein Bindemittel unter Zusatz eines Konservierungsmittels = plastische Masse.
Portolac Holzmasse G.m.b.H.	Franz. Patent Nr. 444 184	Holzabfälle, Holzmehl usw. werden durch Viskose miteinander vereinigt = plastische Masse.
Auguste Chanard	Franz. Patent Nr. 445 843	Man mischt Harz mit Naphtholen, Eiweißstoffen, eventuell Stärkematerialien, die mit Essigsäure behandelt worden sind, Härtungsmitteln usw. = plastische Masse.
Jean Jacques Geistdorfer	Franz. Patent Nr. 446 840	Verarbeitung von Zein (Eiweißstoff des Mais) zu Gegenständen usw. = plastische Masse.
Urbain Chaudeysson und Emmanuel Berlandier	Franz. Patent Nr. 449 829	Man mischt Salzsäure, die Zink in Lösung enthält, Stärke, Zucker, Kohle, Harz und Petroleum oder Eisen oder Kupfer enthaltende Salpetersäure mit Stärke oder vereinigt beide Gemische = plastische Masse.
Collin Malard	Franz. Patent Nr. 455 004	Man vereinigt Vulkanfiber mit Holz, Karton oder dgl. = Material für Reiseartikel.
Daniel & Cie.	Franz. Patent Nr. 454 082	Holzkörner werden getrocknet und mit mineralischen oder vegetabilischem Pech vereinigt = undurchlässige Masse.
Oskar Küthemann	Franz. Patent Nr. 454 895	Teer (am besten Trinidadteer) wird erst mit Paraffin geklärt, dann mit Leinöl gemischt, gekocht, abkühlen gelassen, nochmals gekocht und mit Sikkativ versetzt = plastische Masse.
Leon Lilienfeld in Wien	Franz. Patent Nr. 459 972	Man verwendet Zelluloseester oder ihre Umsetzungsprodukte im Gemisch mit anderen Stoffen = plastische Massen.
Philippe Jules Contant	Franz. Patent Nr. 461 007	Man behandelt die Milch aus Sojahispidakörnern mit Ammoniak, Alkali, Pyridin, Essig, Milch-, Phosphor- und Salpetersäure, kocht das Ganze unter Zusatz von Alaun = plastische Masse.
Philipp Röder — Bruno Raabe Aktiengesellschaft	Franz. Patent Nr. 463 498	Man mischt ein Zellulosederivat mit Faserstoffen und leicht löslichen Körpern wie Zucker, bringt die Paste dann in Wasser, verdünnte Säure- oder Salzlösungen = Kunstschwamm.
Edward George Puntschart und Heinrich Alscheeh in Wien	Schweiz. Patent Nr. 48 853	Stärke wird in eine wässerige Lösung von Chlormagnesium eingetragen und die Mischung bis zum Platzen der Stärkekörner erhitzt = elastische Masse (Pneumatik-Füllmasse).
The Commercial Products Company Limited in London	Schweiz. Patent Nr. 50 078	Man löst Gelatine in Phenol und mischt die erhaltene Lösung mit Lack, Anilin und Formaldehyd = plastische Masse.
Theodor Franke in Berlin	Schweiz. Patent Nr. 50 079	Entstaubte, zerkleinerte, an der Luft getrocknete und mit Wasser gesättigte Stoffe (Torf, Torfmoos, Holzmehl) werden mit einem Klebstoff gemischt, so daß dieser die einzelnen Teilchen des Stoffes umhüllt, aber infolge der Sättigung der Teilchen mit Wasser nicht von letzteren aufgesaugt wird, wo nach die so hergestellte plastische Masse zu einem Gegenstande geformt wird = Flüssigkeit aufsaugende Masse.
Hugo Zwicki-Kieser in Zürich	Schweiz. Patent Nr. 52 366	Bimssteinkörner werden durch Behandeln mit Teerprodukten unhygroskopisch gemacht und durch ein Bindemittel zu einem Formkörper vereinigt = Masse für Bauteile.
Dr. Johann Heilpern in Wien	Schweiz. Patent Nr. 52 374	Mineral- und Faserstoffe werden mit Pech bei 100—300° C. gemischt = Masse zur Herstellung von Röhren.
Stefan Radvanyi-Riegler und Bela Linder in Budapest	Schweiz. Patent Nr. 53 969	Papier wird in kaltem Wasser geweicht, dann in heißem Wasser aufgekocht, abermals geweicht, zerschleißt, ausgepreßt; der erhaltenen Masse wird unter fortwährendem Kneten nacheinander Leim und Stärke zugemischt, bis sie sich zusammenballt, worauf man noch Wasserglas, Chlorzink und Zinkoxyd hinzufügt und event. noch Gips zusetzt = plastische Masse.
Ludwig Zinsser in Murr (O.-A. Marbach)	Schweiz. Patent Nr. 54 334	Die in Getreidehülsen enthaltenen Eiweiß- und Stärkestoffe werden aufgeschlossen und die zerkleinerten Getreidehülsen zusammen mit dem freigelegten Klebstoff durch Pressung in Formen gebracht = Kunstholz.
Clemens A. Hasenbring in Hamburg	Schweiz. Patent Nr. 55 559	Die weiche Vulkanfiber, Qualität Flexible, wird 8—10 Minuten mit einer siedenden Mischung von Leinöl und Petroleum behandelt und nach dem Abtropfenlassen an der Luft getrocknet = Masse für Schuhsohlen.
Chemische Industrie- und Handels-Gesellschaft m. b. H. in Dresden	Schweiz. Patent Nr. 56 533	Mit Sulfitablauge hergestellte Formstücke werden wetterbeständig gemacht durch Zusatz von Chromverbindungen zur Ablauge vor der Verwendung als Bindemittel.
Rudolf Friedrich Geutschi in St. Gallen (Schweiz)	Schweiz. Patent Nr. 57 920	Stroh wird durch Imprägnierung mit einer Lösung von kieselsaurem Kalk unverbrennbar gemacht, in ein Bindemittel getaucht, hernach zusammengefügt, zwischen Platten gelegt und unter ständigem Druck getrocknet = Strohplatten fürs Baugewerbe.
Max Plüss in Biel (Schweiz)	Schweiz. Patent Nr. 62 858	Gemisch einer Klebstofflösung und einer inerten Substanz (Gips) = Masse zur Herstellung von als Modelle zu Gravierungen dienenden Platten.

Patent-Bericht.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

D. R.-Patent Nr. 279141 vom 1. XI. 1913. Paul Hey in Roßwein. Verfahren zur Wiedergewinnung von Leim und Glyzerin aus Leimpapierabfällen der Sandgebläseindustrie. In der Sandgebläseindustrie wird bekanntlich als Deckgrund ein stark mit Leim-Glyzerinmasse getränktes bezw. bestrichenes Papier verwendet. Wenn das Leimpapier dem Sandstrahl als Widerstand gedient hat, wurde bis jetzt von den bearbeiteten Gegenständen das Leimpapier mit warmem Wasser abgeweicht (abgelöst) und es ging somit der Leim und das Glyzerin verloren. Die vorliegende Erfindung bezweckt, allen Leim und alles Glyzerin aus dem Leimpapier, nachdem dieses als Deckgrund gedient und somit seinen Zweck erfüllt hat, wiederzugewinnen, indem die dem Leimpapier anhaftende Leim-Glyzerinmasse in kaltem Wasser aufgequollen und dann in einem entsprechend gebauten Dampfapparat zum Schmelzen gebracht wird. Die gesammelten Leimpapierabfälle werden in einem Gefäß mit kaltem Wasser zusammengebracht, woselbst sich die dem Papier anhaftende Leim-Glyzerinmasse vollsaugt. Da bei diesem Vorgang das in der Leim-Glyzerinmasse befindliche Glyzerin die Neigung zeigt, sich mehr oder weniger in kaltem Wasser zu lösen bezw. sich vom Leim zu trennen und sich im Wasser zu verteilen, darf man, um das gesamte in der Leim-Glyzerinmasse enthaltene Glyzerin wiedergewinnen zu können, nur so viel Wasser nehmen, daß dieses vollständig aufgesaugt wird, oder man muß in etwa überschüssigem Wasser neue Abfälle aufquellen. Die in dem Dampfapparat befindlichen Siebe S (vergl. die Abb.) werden nun aus dem Apparat herausgefahren und gleichmäßig mit aufgequollenen Leimpapierabfällen belegt. Hierbei sei bemerkt, daß die Siebe im Interesse eines rationellen Arbeitens nicht mit zuviel Leimpapierabfällen belegt werden sollen, sondern dafür lieber öfter und recht locker, damit dem Dampf recht viel Angriffsfläche geboten wird. Sind alle Siebe belegt, so werden sie wieder in den Apparat hineingefahren, die Klappe K wird geschlossen, und der Apparat wird durch die Dampfschlange D mit Dampf beschickt, welcher das in dem Apparat befindliche Wasser zum Kochen und Verdampfen bringt. Der sich bildende heiße Wasserdampf schmilzt die durch Wasser gequollene Leim-Glyzerinmasse in kurzer Zeit; diese läuft durch die Siebe ab zunächst auf die Ablaufbleche A, von da in das Becken B und von hier aus durch das Abflußrohr L A aus dem Apparat in ein unter dasselbe gestelltes Gefäß. Ist aller Leim geschmolzen und abgelassen, was übrigens überraschend schnell vor sich geht und sofort an dem Abflußrohr zu ersehen ist, so stellt man den Dampf ab, öffnet die Klappe, zieht die Siebe aus dem Apparat heraus, entfernt die rückständigen Papierreste und beschickt nun die Siebe von neuem mit Leimpapierabfällen. Die durch das Abflußrohr L A abgeflossene Masse enthält neben Wasser die Bestandteile Leim und Glyzerin und kann ohne irgendwelche neue Zutaten wiederum zur Präparation neuen Leimpapiers, welches als Sandblaswiderstand dienen soll, Verwendung finden. K.

D. R.-Patent Nr. 279142 vom 22. II. 1914. (U. Priorität 1. III. 1912.) Norsk Tangsyndikat in Kristiania. Verfahren zur Gewinnung eines hellen und klebrigen Körpers aus Tang. Die Haut der Stengel des Tangs (Laminaria cloustoni) wird durch verschiedene mechanische Mittel, wie Schleifen, Fräsen oder Schnitzeln entfernt; dann werden die Stengel in kleinere Stücke zerteilt und mit warmem Wasser ausgelaugt. Die ungelöste Tangmasse wird hierauf einem Bleichverfahren unterworfen und schließlich durch chemische Mittel in lösliche Form übergeführt. K.

D. R.-Patent Nr. 279581 vom 23. XII. 1913. Wilhelm Reppin in Kalkwarka bei Pommerzig (Frankfurt a. O.). Anstrich-, Dichtungs- und Konservierungsmittel aus Teer oder Karbolineum und einem Füllmittel. Als Füllmittel für die aus Teer oder Karbolineum bestehende Masse wird Wiesenkalk („Alm") verwendet. Der so gebildete Almteer erhärtet nicht, bleibt nach dem Anstrich dehnbar, tropft auch nicht. Die Masse kann bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur durch einfaches Rühren oder Kneten in jedem beliebigen Behälter hergestellt werden. Bis zur völligen Sättigung des Teers ist das Mischungsverhältnis unbegrenzt. Durch späteren Zusatz von Alm oder Teer kann die Mischung fast augenblicklich verdickt oder verdünnt werden. Man kann die Mischung auch erst bei der Verwendung herstellen, indem man erst den Teer auf den Gegenstand, der damit behandelt werden soll, aufstreicht und dann Almpulver aufstäubt. K.

D. P.-Patent Nr. 279638 vom 17. IV. 1913. Hugo Beinisch in Berlin-Tegel. Schultafelanstrich. Der Anstrich enthält als Bindemittel eine Flüssigkeit, die durch getrennte Lösung von Oelen oder Fetten einer- und Azetylzellulose andrerseits in geeigneten flüchtigen Lösungsmitteln und darauffolgende Vereinigung der beiden Lösungen unter Erwärmen und Druck erhalten wird. Der Anstrich kann außer zur Verwendung für Schultafeln auch allgemein zur Veredelung geringwertiger Unterlagen, zur Erzeugung von Schreib-, Zeichen- und Malflächen auf Wänden aller Art, zur Herstellung von Ueberzügen auf Möbeln, zum Anstreichen von Booten und Schiffen sowie deren Teilen, zur Hervorbringung isolierender Schichten auf Metallteilen usw. Anwendung finden. K.

D. R.-Patent Nr. 279622 vom 23. VII. 1913. Bohumil Jirotka in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Formlingen mit glatter Oberfläche aus wasserhaltigem Holzstoff. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formlingen mit glatter Oberfläche aus wasserhaltigem Holzstoff. Das Verfahren besteht darin, daß diese Masse portionenweise durch Beklopfen geglättet und sodann gegen die Form geworfen wird. Bekanntlich ist der feuchte Holzstoff keine homogene knetbare Masse, sondern besteht aus einzelnen Fasern, welche Luft und Wasserteilchen einschließen. Versucht man nun, diese Masse in der für Ton bekannten Art zu formen, so zeigt die Oberfläche des Formlings nicht eine glatte Beschaffenheit. Wollte man die Masse unter starkem Druck, etwa durch hydraulischen Druck, in die Formen pressen, so würde das Verfahren unnötigerweise verteuert, ganz abgesehen davon, daß diese Arbeitsweise besonders stark gebaute Formen beanspruchte. Gemäß vorliegender Erfindung gelingt es in einfacher Weise, den obenerwähnten Uebelstand zu beseitigen. Das vorliegende Verfahren läßt sich naturgemäß nicht nur für reinen Holzstoff, sondern auch für Holzstoffkompositionen in Anwendung bringen. K.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 280197 vom 16. IV. 1913. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Behandlung von synthetischen, durch Polymerisation von Butadien und seinen Homologen erhältlichen kautschukartigen Substanzen. Es wurde gefunden, daß die kautschukartigen Substanzen, die durch Polymerisation von Butadien und seinen Homologen erhalten werden, oder deren durch Weiterbehandlung erhaltenen Umwandlungsprodukte — wie sie z. B. durch Erhitzen unter vermindertem Druck mit oder ohne gleichzeitige Anwendung von indifferenten Gasen, beispielsweise von Stickstoffverbindungen, oder durch Erhitzen bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck unter Ausschluß von Luft unter Anwendung indifferenter Gase oder Dämpfe oder durch Behandlung mit organischen Säuren oder Derivaten derselben entstehen — Aenderungen ihrer Eigenschaften erleiden, wenn man sie mit ätzenden Alkalien, Alkalialkoholaten oder ähnlichen Verbindungen in der Wärme behandelt. Die hierbei eintretenden chemischen und physikalischen Veränderungen lassen darauf schließen, daß vielleicht Produkte von höherer Molekulargröße entstehen. Solche Substanzen, welche zuvor weich oder klebrig, in Benzol mehr oder minder leicht löslich oder quellbar sind, werden trockner und in Benzol schwerer löslich oder nur noch quellbar oder zum Teil unlöslich. Nach erfolgter Umwandlung kann aus den Produkten das Alkali ausgewaschen werden, ohne daß hierdurch eine Aenderung ihrer Eigenschaften eintritt. Die erhaltenen Produkte können gewünschtenfalls, sei es zur völligen Entfernung etwaiger Beimischungen, sei es, um ihre Eigenschaften weiter zu verändern, nachträglich noch den obenbeschriebenen Weiterbehandlungen unterworfen werden. Beispiel 1: 100 Teile der gemäß Beispiel 7 der französischen Patentschrift 440173 durch etwa 14tägiges Erhitzen von 100 Teilen Isopren mit 3 Teilen Carvenozonid auf 100° erhaltenen synthetischen kautschukartigen Substanz werden mit 1 Teil festem Natriumalkoholat auf der Walze gemischt. Man steigert unter beständigem Mischen die Temperatur der Walze auf etwa 100°. Nach etwa einer halben Stunde ist der zuvor in Benzol leicht lösliche und auf der Walze anklebende Kautschuk in ein zum größten Teil in Benzol unlösliches und nur noch quellbares Produkt übergegangen. Es läßt sich leicht als hellbernsteinfarbenes Fell von der Walze abnehmen und besitzt sehr gute Haltbarkeit. Beispiel 2: 100 Teile des nach Beispiel 2 der französischen Patentschrift 459005 erhältlichen Polymerisationsproduktes von Isopren, das durch Weiterbehandlung mit organischen Säuren, wie z. B. Kaliumbitartrat auf der heißen Walze in ein weiches, in Benzol fast völlig lösliches Produkt umgewandelt wurde, werden mit 3 Teilen Aetznatron auf der kalten Walze gemischt. Beim allmählichen Erwärmen der Walze auf etwa 100° geht die Substanz in ein trockenes, hellbräunliches, abziehbares Produkt über; es ist in Benzol fast unlöslich und nur quellbar und erinnert dem äußeren Aussehen nach an Guttapercha. Wird das Produkt noch einige Stunden im Ammoniakstrom im Vakuum auf 135 bis 140° erhitzt, so tritt weitere Veränderung ein. Die Substanz ist noch fester geworden und erinnert an Balata. K.

D. R.-Patent Nr. 280198 vom 1. I. 1914. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln. Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichen oder künstlichen Kautschukarten. Durch die Patente 266618, 267945, 266619, 265221, 268947 und 269512 sind Verfahren geschützt, nach denen man natürliche und künstliche Kautschukarten bezw. das von Kondakow im Journal für praktische Chemie Bd. 64, S. 109/110 beschriebene Polymerisationsprodukt des β-γ-Dimethylbutadiens dadurch leicht vulkanisieren kann, daß man den zu vulkanisierenden Massen außer Schwefel Piperidin oder gewisse andere aliphatische Basen zusetzt. In dem Patent 265221 ist angegeben, daß andere basische Substanzen, wie Pyridin, Chinolin, Dimethylanilin diese auffällige Wirkung nicht zeigen. Es wurde nun die bemerkens-

werte Beobachtung gemacht, daß man dieses wertvolle Resultat ganz allgemein mit anderen Basen ohne Rücksicht auf ihre Konstitution erhält, deren Dissoziationskonstante größer als etwa 1×10^{-8} ist. Auch Verbindungen des Ammoniaks organischer oder anorganischer Natur, die man gewöhnlich nicht als Basen bezeichnet, wie Ammoniumborat oder Natriumamid, zeigen diese überraschende Wirkung, sofern sie bei den Vulkanisationstemperaturen alkalisch reagieren. Beispiel 1: 100 Teile Isoprenkautschuk werden mit 10 Teilen Schwefel und 2 Teilen p-Phenylendiamin gemischt und in der Presse 15 Minuten bei 3 Atmosphären Dampfdruck erhitzt. Das Produkt ist vollkommen ausvulkanisiert, während ohne Zusatz der Base die Vulkanisation mehr als die doppelte Zeit dauern würde. Beispiel 2: 100 Teile Parakautschuk werden mit 10 Teilen Schwefel und 1 Teil Aldehydammoniak gemischt und eine halbe Stunde auf 3 Atmosphären erhitzt. Das Material ist vollkommen ausvulkanisiert, während es ohne diesen Zusatz etwa die vierfache Zeit hierzu benötigt hätte. K.

D. R.-Patent Nr. 280144 vom 21. XII. 1912. Julius Stockhausen in Crefeld. Verfahren zur Herstellung elastischer und plastischer Massen aus Glyzeringelatine. Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß ein Zusatz von künstlichen Harzen aus Phenol und Formaldehyd zu Glyzeringelatinemassen, insbesondere den nach dem Verfahren der Patentschrift 277653 erhaltenen Kampferglyzeringelatinemassen, diese in einem unverhältnismäßig hohen Grade wasserbeständig macht. Nach dem neuen Verfahren ist es sogar möglich, aus Glyzeringelatine Wasserschläuche und andere Gebrauchsgegenstände herzustellen, die selbst andauernd mit Wasser in Verbindung stehen können. Die Elastizität der neuen Masse ist eine der Glyzeringelatine gleichwertige. Es war dies ebenfalls ein überraschender Effekt, insofern ja das Phenolharz selbst einen harten Körper vorstellt, von dem angenommen werden mußte, daß er die hohe Elastizität der weichgummiähnlichen Glyzeringelatine stark reduziert. Die praktische Ausführung der Erfindung kann beispielsweise folgendermaßen geschehen: 2,5 kg Gelatine werden in 2,5 kg Glyzerin gelöst, dann mit 0,5 bis 1 kg Kampfer in Azeton, 2 bis 4 kg Asbestmehl, 0,3 bis 1 kg Schwefel, 0,5 kg Frankfurter Schwarz und 1 bis 1,5 kg Phenolharz gründlich vermischt, worauf die Masse nach einer der bekannten Methoden gehärtet und verarbeitet wird. K.

Französisches Patent Nr. 468376. John Brady Bell und Henri Vollin. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse. »Die Masse wird aus gepreßten in Azeton und Alkohol gelösten Zelluloidabfällen, Baumwollabfällen, Gips und Talk hergestellt.« K.

Französisches Patent Nr. 468409. Conrad Lamberty. Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzstoffes. Man mischt Kautschuk und Eiweiß und vulkanisiert das Gemisch. K.

Französisches Patent Nr. 469017. Jules Bock. Neues Verfahren zur Herstellung massiver in Wasser unlöslicher, nicht brennbarer Perlen. Man verwendet eine Zelluloseazetatlösung und Perlenessenz. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 65648. Arthur Heinemann in London. Verfahren zur Darstellung einer kautschukähnlichen Masse aus Isopren. Isopren wird mit Sauerstoff oder Ozon behandelt und das erhaltene Produkt polymerisiert. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 65570. Felten und Guilleaume Carlswerk Aktien-Gesellschaft in Mülheim a. Rh. Verfahren zum Vulkanisieren der inneren Gummiauskleidung von Rohren und anderen Hohlkörpern. In den Hohlkörper wird zunächst kaltes Preßgas unter einer dem Vulkanisationsdruck entsprechenden Spannung eingeleitet, dieses wird hierauf allmählich unter Aufrechterhaltung des Druckes durch Dampf ersetzt und schließlich nach der Vulkanisation, ebenfalls unter Aufrechterhaltung des Druckes der Dampf abgelassen und kaltes Preßgas eingelassen, das bis zur völligen Erkaltung des Preßkörpers in diesem verbleibt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 65359. Dr. Franz Thomas in Schmölln (S. A.). Verfahren zur Herstellung gemusterter Kaseinstücke durch Gießen. Man läßt verschieden gefärbte Alkalikaseinatlösungen in ein Fällbad von Formaldehyd und Erdalkalisalz ausfließen oder auf eine Unterlage auflaufen und bringt sie dann in das Fällbad. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 65839. Jan A. Pallausch in Königl. Weinberge bei Prag. Verfahren zur Herstellung einer Kunstmasse für Schleifbahnen. Kalium- und Natriumalaun werden mit kleinen Zusätzen von Kieselsäure, Magnesiumchlorid, Natriumnitrat, Ammoniumchlorid, Zitronensäure und Oxalsäure zusammengeschmolzen und die Schmelze wird auf eine Unterlagsfläche aufgetragen. K.

Schweizerisches Patent Nr. 65057 (Zusatz zum Patent Nr. 63585). Dr. Henry Dreyfus in Basel. Verfahren zur Herstellung eines Zelluloidersatzes. Man behandelt wenigstens einen Zelluloseester mit wenigstens einem mit ihm nicht chemisch reagierenden aromatischen Alkohol (und eventuell mit einem Azetylen-, Aethylen-, Methylen-, Aethylidenchloridderivat, Methylat usw.). K.

Schweizerisches Patent Nr. 64191. Dr. Ing. Franz Steimmig in Hannover. Verfahren zur Gewinnung von Zellulosegebilden, insbesondere Fäden und Films aus Viskose. Man bewirkt die Koagulation der Viskose durch eine Lösung eines neutralen Metallsalzes ev. in Gegenwart reduzierender, oxydierender oder organischer Substanzen. K.

Schweizerisches Patent Nr. 65126. Jules Rousseau in Sedan. Apparat zum Ueberziehen fester Körper mit einer Schicht einer plastischen Masse. Der Apparat besteht aus einem bewegten Band ohne Ende, auf dem die Gegenstände angeordnet sind und durch eine Vorrichtung die Ueberzugsmasse zugeführt bekommen. K.

Belgisches Patent Nr. 263299. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer in Leverkusen. Verfahren, die Vulkanisation des natürlichen oder künstlichen Kautschuks zu beschleunigen. Man führt die Vulkanisation aus in Gegenwart aliphatischer Basen von höherem Siedepunkt oder in Gegenwart höher siedender Derivate von Basen mit niedrigerem Siedepunkt. S.

Belgisches Patent Nr. 262963. Xylos Rubber Company Ltd. in Manchester. Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk. Man behandelt den vulkanisierten Kautschuk unter geeigneten Temperatur- und Druckverhältnissen mit einem katalytischen Mittel und einem Stoffe, der sich mit dem Schwefel verbinden oder ihn wegnehmen kann. S.

Amerikanisches Patent Nr. 1093923. Richard B. Earle in Boston (Massachusetts, Hood Rubber Company in Boston). Verfahren zur Herstellung von Kautschuk aus Kohlenwasserstoffen. Man sättigt einen Kohlenwasserstoff der 1-3-Butadienreihe mit Ammoniak, erhitzt und preßt ihn. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1096286. Everett B. Cook in Danevers (Massachusetts, Fibre Products Company in Boston). Verfahren zur Herstellung einer Masse. Man mischt Lederfasern mit einem vulkanisierbaren Kautschuk und vulkanisiert bei einer das Leder nicht angreifenden Temperatur. K.

Technische Notizen.

Linoleum in Bezug auf die Arsenfrage. Von Dipl.-Ing. Felix Fritz in Triest X. Wohl keinem Körper hat das Menschengeschlecht im Laufe der Zeiten mehr Aufmerksamkeit widmen müssen als dem Arsen, oder richtiger gesagt einigen von dessen Verbindungen. Während heutzutage das Arsen in Form von Salvarsan ein heroisches Kampfmittel gegen die Lustseuche geworden ist, fand es in früheren Zeitläuften mehr Anwendung zu Vergiftungszwecken, obwohl sich freilich nicht verkennen läßt, daß man schon ziemlich zeitlich daran dachte, es als Heilmittel zu verwerten. Theophrastus, der Schüler des Aristoteles, kannte bereits die Schwefelverbindungen des Arsens und unterschied das rotgefärbte Realgar als σανδαράχη von dem gelben Auripigment als ἀρσενικόν. Die arsenige Säure, den sogenannten weißen Arsenik, gewonnen durch Glühen von Realgar und Auripigment, erwähnt wohl als erster Abu Mansur, sicher aber enthalten die Schriften Pseudo-Gebers etwas darüber. Sandarak wird von Plinius in seiner Naturgeschichte als giftig hingestellt, gleichzeitig aber als Heilmittel empfohlen und soll ebenso bei der Bekämpfung der Traubenfäule gute Dienste leisten. Man muß sich bei Betrachtung der angeführten Mitteilungen vergegenwärtigen, daß das in der Natur gefundene Schwefelarsen stets mehr oder minder größere Mengen an arseniger Säure enthält, von der die eigentlichen Wirkungen ausgehen. Der im ersten Jahrhundert n. Chr. lebende Dioscorides bezeichnet gerösteten Sandarak und Auripigment in seiner bekannten Materia medica als tödliches Gift und weiß sogar Gegenmittel, wie geronnene Milch, Leinsamenabkochungen, Reis usf. zu nennen. Auch Celsus kennt die zerfressende Wirkung des Realgars.

Da das Arsen in der Natur eine kaum glaubliche Verbreitung besitzt und da man vor Zeiten namentlich mit der Herstellung von zwar sehr feurig leuchtenden, aber infolge ihres Arsengehaltes höchst gefährlichen, grünen Farben, wie Scheeles Grün und Schweinfurter Grün für Anstrich- und Malerzwecke einen gewaltigen Fehlgriff beging, so sahen sich die Regierungen der verschiedenen Staaten gezwungen, Gesetze zu erlassen, in denen die Höhe des Prozentsatzes an Arsen festgelegt ist, die bei Gebrauchsgegenständen, ohne in Strafe zu verfallen, keinesfalls überschritten werden darf. Auffällig ist nun, daß der Gesetzgeber z. B. selbst bei Gerätschaften, die zum Bereiten für Speisen usw. dienen, nicht völliges Freisein von Arsen verlangt hat, sondern sich mit der Festsetzung eines Höchstgehaltes an diesem schädlichen Stoffe begnügt hat. Er stand dabei aber unter dem Druck der Verhältnisse, indem er nämlich bei der ausgedehnten Verbreitung des Arsens in der Natur sonst eine keinesfalls zu erfüllende Forderung ausgesprochen hätte. Außerdem sind die Chemiker in der Kunst des

Nachweises der Anwesenheit von Arsen so fortgeschritten, daß ihnen eine so geringe Menge, wie sie ein Hundertstel Milligramm darstellt, keine Schwierigkeiten bereitet.

Man findet Arsen überall, in den Steinkohlen, im Meereswasser, in den zum Häuserbau dienenden Ziegelsteinen usf., es kann daher nicht Wunder nehmen, wenn es auch in einigen Mineralfarben, welche uns unsere Mutter Erde zum weitgehendsten und wohlfeilsten Gebrauche darbietet, angetroffen wird. Vor allen Dingen sei dabei auf die in allen Spielarten vom hellsten zarten Gelb bis zum dunkelsten Braun sich findenden Ockerarten hingewiesen, in denen sich fast immer Spuren von arsensaurem Eisen entdecken lassen. Wie vielfältige Verwendung diese Ockerfarben im täglichen Leben finden, davon überzeugt uns ein Blick im eigenen Heim. Beinahe alles, was braun angestrichen ist, hat seinen Farbenton irgendeiner Ockererde zu verdanken. Trotzdem brauchen wir aber nicht sorgenvoll und nachdenklich zu werden; denn ebensowenig, wie wir bis jetzt darin eine Gefahr erblickt haben, wenn uns der fröhliche Jägersmann von den herbstlichen Gefilden mit seinem Schrot, welches bis zu einem Prozent Arsen enthält, einen fetten Hasenbraten für unsere Küche lieferte, der uns dann trefflich mundete, ist Anlaß vorhanden, uns solcher Anstriche wegen kummervollen Sorgen hinzugeben. — Trotz alledem muß an der Sache etwas sein. Wenn wir im Schatze unserer Erinnerungen kramen, kommt uns dieser oder jener Fall ins Gedächtnis, bei dem von Tapeten, Vorhängen, Anstrichen usw. gesundheitsschädliche Wirkungen ausgegangen sein sollen, die ihre Ursache in einem geringen Gehalt an Arsen der zum Bedrucken, Färben oder Bemalen der soeben genannten Gegenstände benutzten Farbmaterialien gehabt haben sollten.

Wie können solche Schädigungen zustande kommen? Nehmen wir einmal an, wir hätten die Wände eines Zimmers mit einer schweren Tapete behängt, zu deren Musteraufdruck beispielsweise Scheeles Grün verwendet worden sei. Wir müssen zur Erläuterung, wie sich die Möglichkeit von Erkrankungen ergeben kann, einen freilich praktisch so gut wie unwahrscheinlichen Fall wählen; denn es darf als gänzlich ausgeschlossen gelten, daß in heutigen Zeiten auch nur eine einzige Tapetenfabrik jemals zu derartig gefährlichen und verbotenen Farbstoffen greift. Die hochentwickelte Farbenindustrie bietet eine Unmenge einwandfreier grüner Farbtöne an, weshalb selbst für besondere Effekte kein ersichtlicher Grund vorliegt, sich der gefahrbringenden grünen Arsenfarben zu bedienen. Alle gegenteiligen Behauptungen sind aus der Luft gegriffene Märchen. Aber kehren wir zu unserem Beispiel zurück. Die Wände seien mit arsenhaltigen Tapeten beklebt. Es drängt sich uns dann zuerst die Möglichkeit des Ab- und Verstäubens der Giftfarben auf, ein Geschehnis, welches sicher großes Unheil anrichten könnte. Viel bedrohlicher ist aber ein anderer Verlauf. Die Tapeten werden meistens mit Mehlkleister oder ähnlichen Klebmitteln, welche namentlich an etwas feuchten Stellen einen nur zu guten Nährboden für Schimmelpilze und Bakterien darbieten, an den Wänden befestigt. Merkwürdigerweise werden aber dann die Schimmelpilze und viele Fäulniserreger in ihrem Wachstum durch das Vorhandensein von Arsenik keineswegs geschädigt, sondern sie entwickeln sich in bester Weise und rufen durch ihre Lebenstätigkeit, die unter anderem auch darin besteht, aus verschiedenen Arsenverbindungen den gefürchteten Arsenwasserstoff zu erzeugen, die ernstesten Folgen hervor. Der Arsenwasserstoff ist nämlich ein Gift mit sehr heimtückischen Eigenschaften. Die von ihm ausgehenden Gefahren sind um so schrecklicher, weil er ein mit der Luft leicht mischbares Gas darstellt, weshalb es nicht zu verwundern ist, wenn schon mehr wie ein Chemiker beim Experimentieren mit dem unheilvollen Körper nach längerem Krankenlager, ohne daß ärztlicherseits Hilfe möglich war, ums Leben gekommen ist.

War man nun seit vielen Jahren gewöhnt, diesbezügliche Angriffe gegen die Tapetenindustrie gerichtet zu sehen, so war es doch eine Neuheit, wenn jetzt einige Uebereifrige besonders in Schweden ihren Ingrimm an einem anderen Materiale der Wohnungsbaukunst ausließen. Sie hatten in Erfahrung gebracht, daß das Linoleum außer aus Korkmehl, oxydiertem Leinöl und Harzen noch unter Verwendung von Erdfarben und unter diesen in allererster Linie von Ockerfarben bereitet würde, und selbstredend mußte der seit einem halben Jahrhundert über den ganzen Erdball verbreitete und allbewährte Fußbodenbelag, das Linoleum, unfehlbar gesundheitsschädlich sein. Ohne den geringsten Beweis für solche haltlose Behauptung zu erbringen, posaunte man die neue Weisheit in alle Winde aus und jagte ängstlichen Gemütern damit Furcht ein.

Glücklicherweise ist es nicht schwer, alle aufgetauchten Zweifel unwiderleglich zu beseitigen und damit dem Käufer von Linoleum jegliche Beunruhigung zu ersparen. Betrachten wir also einmal das Linoleum unter den gleichen Gesichtspunkten, wie wir das bei dem zuvor erwähnten Beispiel der Tapeten getan haben. Wenn wir denselben Maßstab anlegen, so haben wir uns zuerst zu fragen, kann Linoleum abstäuben? Bei den hervorragend guten Eigenschaften des Linoleums, unter denen die vollständig geschlossene Oberfläche die größte Rolle spielt, läßt sich dieser Punkt, ohne daß jemand einen Einwand dagegen erheben wird, mit gutem Gewissen verneinen. Bei dem zweiten Fall scheint es aber empfindlich zu hapern; denn wir alle wissen, daß wenigstens frisch verlegtes Linoleum verschiedene Gase aushaucht, die sich durch ihren Geruch kundtun. Wer gibt uns aber die Gewißheit, daß hier der gefürchtete Arsenwasserstoff durch Abwesenheit glänzt? Demjenigen, welcher so fragt, ist zu raten, sich einmal eine Linoleumfabrik anzuschauen und sich in die Räume führen zu lassen, in denen das Linoleum seinen Trockenprozeß durchmacht. Bekanntlich müssen die Linoleumbahnen, nachdem sie den Kalander verlassen haben, um erst wirklich verwendungsbereit zu werden, d. h. um den unbedingt notwendigen Zusammenhalt und damit den Widerstand für die später erfolgenden Beanspruchungen zu gewinnen, der Einwirkung warmer Luft auf die Dauer von etwa vier Wochen ausgesetzt werden. Die Linoleummasse verschluckt dabei beträchtliche Mengen an Sauerstoff, stößt aber andrerseits dagegen während dieses Vorgangs in nicht zu geringem Maße sauere Gase aus. Um der Forderung des guten Durchtrocknens der Ware Genüge zu leisten, verfügt jede Linoleumfabrik über eine für ihre Produktion ausreichende Anzahl von Trockenkammern, die aus Zweckmäßigkeitsgründen so eingerichtet sind, daß sie nur eine einzige Reihe von Linoleumbahnen aufzunehmen haben. In einer Trockenkammer hängen gegen 18000 qm Linoleum in nebeneinandergereihten Falten von 15 m Länge, was, wenn die gangbarste Linoleumsorte von 3,6 mm Stärke dazu gewählt wurde, einem Gewicht von 70000 kg an Linoleummaße entspricht. Nehmen wir jetzt an, es würden daraus bloß 2 Proz. an Gasen, was sehr mäßig wäre und sicher weit hinter der Wirklichkeit zurückbleibt, entweichen, so würden diese die gewiß stattliche Menge von 1400 kg ausmachen. Da wir aber wenig gewöhnt sind, bei Gasen mit Gewichten zu rechnen, ist es wohl angebracht, ein Bild von den dabei obwaltenden räumlichen Verhältnissen zu entwerfen. Da das Raumgewicht der während der Oxydation freiwerdenden Gase nicht bekannt ist, mag das der Luft als Ersatz genommen werden. Bei Zimmertemperatur würden dann 1400 kg Luft einen Raum von 1162 cbm erfüllen, während dem gegenüber die Trockenkammer 2400 cbm aufweist. Welche gewaltigen Wirkungen müßten von den genannten Gasmengen, die das Linoleum während seines Jugendzustandes entbindet, ausgehen, wenn auch nur die allergeringsten Spuren an Arsenwasserstoff dabei zugegen wären! Würden nicht die Arbeiter, die täglich jahraus, jahrein vom frühen Morgen bis zum späten Abend in dem Dunst der Trockenhäuser tätig sein müssen, beim erstmaligen Betreten der Kammer tot umsinken müssen? Da dergleichen seit einem halben Jahrhundert niemals beobachtet worden ist, muß sich jedem unwiderleglich die Ueberzeugung aufdrängen, das ganze Gerede von dem gesundheitsgefährlichen Linoleum gehört ins Fabelland. Eine deutsche Fabrik hat sich hierbei noch nicht beruhigt und hat versucht, weiteres Beweismaterial herbeizuschaffen. Zu diesem Behufe übergab sie dem Königlichen Materialprüfungsamt in Berlin-Lichterfelde-W. verschiedene Ockerfarben enthaltende Linoleumstücke, die auf dem Amt mit Wasser stundenlang ausgekocht wurden, ohne daß sich in der Flüssigkeit hinterher auch vielleicht ein Hauch an Arsen hätte ausmitteln lassen. Ein glänzenderes Ergebnis ließ sich wohl kaum erwarten.

Man beachte noch die Arbeit von Prof. Dr. Peter Klason: „Die Zusammensetzung des arsenhaltigen Gases, welches Penicillium-Pilze entwickeln können", die soeben in den „Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft" (XLVII, 2634—42) erschienen ist. Das von Penicillium brevicaule entwickelte Gas hat Klason als Aethylkakodyloxyd festgestellt. Sehr wichtig sind die Bemerkungen desselben Forschers über die groben Irrtümer, die man in Schweden bei Anfertigung der Analysen von Stoffen, die Arsen enthalten sollten, begangen hat und seine Hinweise auf die dadurch entstandenen unheilvollen Folgen.

Der Kaurikopal und seine Gewinnung. Von Dipl.-Ing. Felix Fritz in Triest X. Mit der Hoffnung auf Gewinn sind im Laufe der Zeiten viele, viele Personen der österreichischen Monarchie und zwar hauptsächlich Leute aus Dalmatien, Istrien und Kroatien nach Neuseeland ausgewandert, um dort ein vielg brauchtes Harz, den Kaurikopal einzuernten, die jetzt, wie die Tageszeitungen berichten, ein sehr trauriges Los getroffen hat.

Da die Engländer keine Freunde der beim Einsammeln des Kauri zu vollbringenden Arbeiten sind und die eingeborenen Maoris nur dann den Drang zur Arbeit verspüren, wenn quälender Hunger sie treibt, so mußte man in europäischen Ländern nach Ersatz suchen, wenn der Kauri ein Handelsartikel werden sollte, auf den der Kaufmann mit Regelmäßigkeit rechnen wollte. — Die englischen Unternehmer haben daher seit Jahren Tausende fleißiger Hände in Oesterreich angeworben und von Triest aus nach Neuseeland verschifft. — Da die Leute von einer rührenden Anspruchslosigkeit, gegen die die Zeiten Homers noch luxuriös zu nennen sind, waren, gelang es manchem nach einem Leben im wahren Sinne des Wortes voller Mühen und Entbehrungen mit einigen Tausenden von Kronen ins geliebte Vaterland heimzukehren und dort einen ruhigen Lebensabend zu genießen.

Der Kauri stellt ein fossiles Harz dar, das in Neuseeland von Auckland bis zum Nordkap in der Erde oft in mehreren Schichten übereinander gefunden wird. — Er ist der harzige Ausfluß eines heute noch dort wachsenden Baumes, der Kaurifichte (Dammara australis) oder Cowrie-spruce, wie die Engländer ihn nennen, doch gibt es an den Stellen, wo der härteste und brauchbarste Kopal zutage gefördert wird, keine Kauriwälder mehr, da diese schon vor unzähligen Jahren untergegangen sind. — Während man zuerst all die trockenen Gegenden nach dem vielbegehrten Harze durchsuchte, mußte man später, als diese schon ziemlich ausgebeutet waren, sein Augenmerk auf die Sümpfe richten, die aber meistens ein wenig edles Material hergeben. — Weitere Nachfrage hat die Leute dann veranlaßt, in die

jetzt noch bestehenden Wälder zu wandern und dort zwischen dem Wurzelwerk nach dem begehrten Kauri Umschau zu halten, der daher den Namen Buschkopal führt und schon weniger geschätzt wird. — Trotzdem jährlich noch etwa 10000 Tonnen an Kopal von Auckland aus verfrachtet werden, sieht man mit Sorgen einer völligen Erschöpfung des Landes entgegen und glaubt, daß die Gewinnung des fossilen Kauris in etwa 20 Jahren aus Mangel an Material eingestellt werden muß, was auch heute schon im Anzapfen der lebenden Bäume einen beredten Ausdruck findet.

Die Kaurigräber bewohnen dürftige Hütten aus Schilf, aus Lehmziegeln, oder, wer es sich leisten kann, haust in Zelten. Am Meeresrande, wo der Kauri ähnlich wie der Bernstein am Ostseegestade angetroffen wird (mit dem Unterschiede freilich, daß er hier nicht von den Fluten ans Ufer geworfen wird, sondern in mühseliger Arbeit dem schlammigen Grunde entrissen werden muß), haben oft mehrere Parteien sich zusammengetan und in Booten mit ganz besonders breiten Böden, die von einfachen Zeltbahnen überspannt werden, ihr Heim aufgeschlagen.

Die Gegenden werden mit einem etliche Meter langen spitzen Stabe, welcher mit einem Handgriff, wie man solche bei Spaten verwendet, versehen ist, durch Hineinstechen in die Erde auf Kauri untersucht. — Ist man dabei auf Felder gestoßen, die in ihren Tiefen den kostbaren Schatz bergen, was die betreffende Person durch den Widerstand, der sich ihrem Speere entgegenstellt, mit Leichtigkeit erkennt, so begibt man sich unverzüglich an die Arbeit. — Vom ersten Anbrechen des Tages bis zum späten Abend wird im glühendsten Sonnenbrand der Boden metertief durchwühlt und umgeworfen, keine Handvoll Erde tut man etwa unachtsam auf die Seite, ohne sie nicht auf Kopal durchforscht zu haben. — Die Gefilde, die eine Kolonne schon einmal abgebaut hat, nochmal zu bearbeiten, würde mehr wie verlorene Mühe darstellen; denn die Kaurigräber pflegen gleich gründlichst aufzuräumen und selten etwas Lohnendes zu hinterlassen. — In sumpfigen Gegenden stehen die Leute mit bis übers Knie reichenden Stulpenstiefeln im Wasser, füllen den dunklen, dickflüssigen und schlammigen Grund, soweit er ihnen zugänglich ist, mittels Eimer in größere Kästen, deren Boden siebartig eingerichtet ist, damit das Wasser ablaufen kann, und sammeln den dabei ans Licht tretenden Kaurigummi. — Wenn das Tagewerk vollbracht ist, zieht der fleißige Arbeitsmann einen gefüllten Sack mit der ergatterten Beute, den Spaten, die Axt und den schon erwähnten Kaurispeer auf dem Rücken, einen Eimer und den Eßnapf in der Hand müde seiner Hütte zu, um der wohlverdienten Ruhe bis zum nächsten Morgen zu pflegen. — Den alten Leuten, welche den Beschwerden des Grabens oder Ausschöpfens nicht mehr gewachsen sind, fällt dann die Reinigung des gewonnenen Harzes durch Abwaschen, Abschaben mit dem Messer und mittelst anderer Kunstgriffe zur Last, da sich vielfach unter recht unscheinbarer Hülle ein sehr wertvoller Kern verbirgt. — Die Abschabsel werden nicht etwa fortgeworfen, sondern sorgfältig aufgehoben; denn selbst dafür finden sich, wie wir hernach sehen werden, Liebhaber in Menge. — Von Zeit zu Zeit erscheint dann auf schön gepflegtem und gesatteltem Rosse der englische Unternehmer, besichtigt die angesammelten Schätze, begutachtet sie und sucht sie im wahrsten Sinne des Wortes für ein Butterbrot an sich zu bringen; denn die Fälle sind nicht zu selten, wo an Stelle von Geld Nahrungsmittel geliefert werden. Die Ware wandert dann in die Lagerhäuser der englischen Kaufleute in Auckland, wird dort gereinigt, gesiebt, sortiert, mit Bezeichnungen versehen und wird, nachdem die besseren Marken in Kisten aus Kauriholz verpackt, die geringeren und der Staub in Säcke gefüllt worden sind, mit gehörigem Nutzen nach Amerika und Europa verschifft. Weil der Kaurigummi so gut wie ausschließlich in Neuseeland gewonnen wird, da die Funde in Neukaledonien bis jetzt fast gar keine Rolle spielen, so fällt es nicht schwer, dem Verbraucher anständige Preise zu diktieren.

Ehe wir noch den Zwecken, welchen der Kauri dient, einige Worte widmen, wollen wir ganz kurz auf die Gewinnung des gleichen Harzes vom lebenden Baume zurückkommen, obwohl dieses Produkt bislang nicht in den Handel gelangt oder wenigstens nicht in den Handel gelangen sollte; denn man wird sich nicht sonderlich ein Gewissen daraus machen, das aus der Erde gewonnene Material damit zu verschneiden, wenn man glaubt, daß der Betrug nicht entdeckt werden wird. — Die Kaurifichte stellt meistens einen sehr stattlichen Baum dar, der ein außerordentlich hohes Alter erreicht, einen Umfang von 5—15 m aufweist und 35 ja 55 Meter in die Höhe strebt. — Die Ausbreitung seiner Aeste beginnt erst in bedeutender Entfernung vom Erdboden, 20—30 m sind keine Seltenheit. — Der Raum wird erklommen, dann läßt man an den Zweigen angeknüpfte Stricke nach unten herab, an denen die Arbeiter ihre Sitze an dazu auserwählten Stellen befestigen. — Mit der Axt werden, indem bei der Wurzel angefangen wird, an der Fichte in gleichmäßigen Abständen von beiläufig 2 m wagrechte bis 50 cm lange Einhiebe, die mit etwa gleichlangen Unterbrechungen den Stamm ringförmig umgeben, vorgenommen, auf welche Verwundungen der Baum mit dem Ausflusse einer harzigen Flüssigkeit antwortet, die man, nachdem sie in den glühenden Sonnenstrahlen einigermaßen ausgetrocknet ist, einsammelt. — Der weitere Erhärtungsvorgang kann sich dann entweder auf natürliche Weise durch Sonnenwärme oder künstlich durch Erhitzen über Feuer vollziehen. — In ersterem Falle erhält man ein hellgelbes Harz, im zweiten ein dunkleres rötlich gefärbtes, beide Arten können aber, was Härte anbetrifft, mit dem fossilen Kopal nicht wetteifern.

Die guten und teuren Sorten des Kaurikopals finden in der Lackfabrikation Verwendung. — Man bringt sie über freiem Feuer in geeigneten Kesseln zum Schmelzen, wobei sich eine gewisse Menge in Dampfform verflüchtigt, und versetzt die Schmelze darauf mit heißem gekochtem Leinöl, dessen Quantität von dem Verarbeitungszweck des zu gewinnenden fetten Lackes abhängt. — Die dunklen, schmutzigen, kleinstückigen Sorten, die man für Lackzwecke nicht gebrauchen kann, und ebenso den abgesiebten und abgekratzten Staub benutzen die Linoleumfabriken, indem sie dieses Material zuerst mit Kolophonium und oxydiertem Leinöl zu einer kautschukartigen Masse verschmelzen, die sie dann durch Vermischen mit Korkmehl und Farbstoffen auf Linoleum weiterverarbeiten. — Es ist bedauerlich, daß die Linoleumfabriken für solche minderwertige Ware ihr teures Geld förmlich fortwerfen, wo es guten und vollwertigen Ersatz durch andere Harze in Hülle und Fülle gibt.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

2 b. 278 597. Knetmaschine, bei welcher der Knetarm an eine Parallelogrammführung angeschlossen ist. — Fa. Gebr. Hoegger, Gossau, St. Gallen, Schweiz 21. XI. 11.

8 k. 278 717. Verfahren zur Herstellung imprägnierter Stoffe. — Dipl.-Ing. Wilhelm Golumbek, Spandau. 15. VIII. 13.

8 k. 278 866. Verfahren zur Herstellung einer für Appreturzwecke geeigneten dickflüssigen Lösung aus indischem Tragant. — Eduard Siefert-Schwab, Neunkirchen, Niederösterreich. 24. XI. 11.

21 c. 278 653. Vorrichtung zum Tränken der Faserstoffisolation elektrischer Leiter. — Otto Weiß, Berlin-Halensee. 4. IV. 12.

21 c. 278 654. Vorrichtung zum Tränken der Faserstoffisolation elektrischer Leiter; Zusatz zu Patent 278 653. — Otto Weiß, Berlin-Halensee. 25. IV. 13.

39 b. C. 24 067. Verfahren zur Herstellung technisch wertvoller Produkte. — Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 3. VII. 13.

39 b. C. 24 801. Verfahren zur Herstellung technisch wertvoller Produkte; Zusatz zu Anmeldung C. 24 067. — Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 1. IV. 14.

39 b. P. 31 756. Verfahren zur Herstellung hellfarbiger, licht- und luftbeständiger unlöslicher Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden. — Dr. Fritz Pollak, Berlin. 25. X. 13.

39 b. St. 19 139. Verfahren zur Herstellung eines Zelluloidersatzmittels aus Gelatine und Kasein. — Graf Franz von Kageneck, Wien. 11. XI. 13.

8 h. J. 15 688. Verfahren und Maschine zur Herstellung von gefärbtem, gemustertem Linoleum, Wachstuch, Linkrusta oder dergl. — Carl Jaek, Berlin. 29. IV. 13.

Erteilungen:

12 o. 278 647. Verfahren zur Darstellung von Erythren. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln a. Rh. 5. VIII. 13.

22 h. 279 140. Verfahren zur Erzielung polymerisierter heller Oele durch Erhitzung unter Ausschluß der Luft. — Court & Baur G. m. b. H., Köln-Ehrenfeld. 28. X. 13.

22 i. 278 955. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Leim und andere Klebmittel. — Feodor Lehmann und Johannes Stocker, Berlin. 13. II. 13.

22 i. 279 141. Verfahren zur Wiedergewinnung von Leim und Glyzerin aus Leimpapierabfällen der Sandgebläseindustrie. — Paul Hey, Rnßwein. 1. XI. 13.

22 i. 279 142. Verfahren zur Gewinnung eines hellen und klebrigen Körpers aus Tang. — Fa. Norsk Tangasyndikat, Christiania. 22. II. 14. (Norwegen 1. III. 13.)

29 a. 278 959. Verfahren zur Gewinnung von Spinnfasern aus altem Tauwerk und dergl. — Anton Funke, Goslar. 9. XII. 13.

76 c. 278 994. Verfahren zur Herstellung von Garnen, insbesondere Papierstoffgarnen aus kurzen Fasern, wie Zellulose, Holzstoff, Papierstoff, Asbest und ähnlichen Stoffen; Zusatz zu Patent 262 112. — Alfred Leinweber, Chemnitz. 7. X. 13.

39 a. 279 474. Verfahren zur Herstellung von Korkkörpern aus gemahlenem Kork. — Samuel Canedo Hond, Wilmington, V. St. A. 8. X. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. Dezember 1914	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.-, Ausl. M. 22.-, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redakt. an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bez. sow. für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heyse-Str. 26.	4. Jahrgang Nr. 22

Das Appretieren der künstlichen Seide.

Von Dr. Karl Schneider.

Mit dem Verlassen der Färberei ist die künstliche Seide noch nicht fertig für alle ihre vielseitigen Anwendungszwecke. Es fehlen ihr noch verschiedene Eigenschaften, welche für die praktische Anwendung von Wichtigkeit sind und die ihr durch weitere Behandlungen gegeben werden müssen. Wir sehen hier von besonderen Handlungsweisen ab, wie von dem Sthenosieren, welches eine Zeit lang wenigstens in der Fachpresse eine Rolle gespielt hat, ferner von besonderen Behandlungen mit wasserabstoßenden Mitteln, welche die Kunstseide wasserfest machen sollen und von dem sogenannten Entglänzen, das dazu dient, den für manche Verwendungsarten zu starken Glanz der künstlichen Seide herabzusetzen. Wir wollen im nachfolgenden nur die Verfahren betrachten, welche wie andere Appreturverfahren Glanz und Griff der Kunstseide günstig beeinflussen, die Kunstseide elastischer und für die Weberei geeigneter machen und sich auf das Erschweren dieser Faser beziehen.

Um das gefärbte Kunstseidenmaterial glänzender, weicher und griffiger zu machen, empfiehlt das „Kleine Handbuch der Färberei" von Leopold Cassella & Co. G. m. b. H. in Frankfurt a. M., 2. Auflage, I., Seite 296 für mit Diamin- und Immedialfarbstoffen hergestellte Färbungen eine Oel-Sodaemulsion, bei härterem Griff eine Emulsion von etwa 3% Olivenöl, 3—5% Leim und 10—15% Essigsäure, die vor dem Gebrauch zusammen aufgekocht werden. Diese letztere Emulsion kann auch für basische Farben Verwendung finden. Man aviviert bei 30—40° und trocknet kalt ohne zu spülen; auch das Trocknen bei mäßiger Temperatur unter möglichst starker Streckung wird empfohlen (a. a. O., Seite 305). Für das Appretieren von Kunstseide, die als Kette verarbeitet werden soll, wird in „Oesterreichs Wollen- und Leinen-Industrie" vom 1. April 1912, Seite 151, die Verwendung einer Gelatinelösung, der man 2—3% Glyzerin und 1—2% Monopolseife zugibt, empfohlen; diese Mittel sollen den Faden elastischer und als Kettfaden geeigneter machen. Dieselbe Vorschrift wird von Dr. F. in der „Leipziger Monatsschrift für Textil-Industrie" vom 15. Juni 1914, Seite 170, gegeben; er beschreibt auch einige beim Weben zu beachtende Vorsichtsmaßregeln. Leimen der Ketten wird an derselben Stelle von Dr. E. als praktisch nicht vorteilhaft bezeichnet, weil dadurch die Elastizität der Kette eher noch geringer werden soll. Hiemit steht in Einklang, wenn in der „Zeitschrift für die gesamte Textil-Industrie" vom 6. Mai 1914 darüber geklagt wird, daß Kunstseide, die für die Verarbeitung als Kette gummiert werden soll, bei der Behandlung mit Gelatine allein noch keine genügenden Ergebnisse geliefert habe. Der Faden war noch zu faserig und hatte nicht genug Halt, er zeigte noch nicht das erforderliche Festanliegen und Nichtabsplittern der einzelnen Fasern. Um dies zu erreichen, wird von M. B. an der genannten Stelle die Herstellung einer kurzen Flotte empfohlen, der man 2 kg Leim, 2 kg Gelatine, 1/2 l Olivenöl und 100 g Soda unter Kochen zugesetzt hat, dazu weiter 1/2 l Türkonöl und 200 g mit Diastafor aufgeschlossenes Kartoffelmehl. Die Lösung soll auf 50 l gebracht werden, die Kunstseide dann leicht durchgezogen und geschleudert werden. Auch das Spulen von Kunstseide durch Paraffin wird dort als vielfach üblich bezeichnet. In derselben Zeitschrift wird in der Nummer vom 20. Mai 1914, Seite 434, für den genannten Zweck die Verwendung von Diastafor empfohlen. In kurzer Flotte löst man etwa 20% vom Gewicht der Kunstseide, nimmt diese durch, schleudert mäßig und trocknet kalt. Zweckmäßiger als das Appretieren soll die Benutzung der für Kette hergestellten haltbaren Kunstseidenzwirne sein. Die eben erwähnte Benutzung von Diastafor erinnert an ein Verfahren, welches vor einigen Jahren der Deutschen Diamalt-Gesellschaft m. b. H. in München als D. R.-P. Nr. 210341 geschützt wurde. Dort handelte es sich um die Erhöhung der Elastizität und Zugfestigkeit von beschwerter Seide und Schappe und das Verfahren bestand darin, daß man die Seide oder Schappe mit enzymatischen oder nicht enzymatischen Malzpräparaten oder mit maltosehaltigen Präparaten behandelte. Die Wirkung des Malzextrakts wurde dort damit erklärt, daß der Seidenfaden, der bekanntlich aus einer Menge außerordentlich feiner Einzelfädchen besteht, durch das Entfernen des Serizins in

seinem Zusammenhang gelockert wird. Der verlorene Zusammenhalt soll durch das als Bindemittel dienende Malzpräparat wiedergewonnen werden. Ganz ähnliche Verhältnisse können bei Kunstseide auftreten, auch bei ihr ist ein Aufrauhen und Flusigwerden leicht möglich und ein Bindemittel von geeigneten Eigenschaften kann diesem Uebelstande recht wohl abhelfen.

Um Kunstseide aller Art auf 3—4 % für bunt und 6—7 % über pari für schwarz zu beschweren, ohne dem Material Schaden zuzufügen, empfiehlt M. B. in der „Zeitschrift für die gesamte Textil-Industrie" vom 29. April 1914, Seite 368, für eine 5—10%ige Beschwerung Bittersalz in Verbindung mit Türkonöl von Buch und Landauer in Berlin. Andere Mittel sollen Griff und Glanz der Kunstseide nachteilig beeinflussen. Nach der Vorschrift sollen auf 100 l Wasser 12 kg Bittersalz gelöst und dieser Lösung 6 l Türkonöl zugesetzt werden, das Ganze wird auf 35° C erwärmt und dann werden 250 g Gelatine zugesetzt. Die gefärbte, gespülte und gut geschleuderte Kunstseide wird in der Mischung dockenweise einigemale umgezogen, geschleudert und bei gelinder Wärme getrocknet. H. G. hält in derselben Zeitschrift vom 6. Mai 1914, Seite 393, schwefelsauren Baryt für geeignet, auch Gerbsäure und Kochsalz. Weder das Baryumsulfat noch das Kochsalz dürften für den Glanz der Ware von Vorteil sein.

Die Herstellung künstlicher Haare.*) (Fortsetzung.)

Nach der Patentliteratur von Dr. Max Schall in Berlin-Grunewald.

Dreaper Tompkins machen den Vorschlag (vergl. britische Patentschrift 10487 v. J. 1897), Zellulose beliebiger Art in Zinkchlorid- oder Zinknitratlösung, der geringe Mengen von anderen Metallsalzen, z. B. Kalzium-, Barium- oder Strontiumchlorid oder -nitrat zugesetzt werden können, oder in Phosphorsäure zu lösen; an Stelle dessen kann man die Zellulose auch mit Schwefelsäure vorbehandeln und dann in Wasser lösen. Die auf die eine oder andere Art erhaltene Zelluloselösung wird darauf zwecks Fadenbildung und gleichzeitiger Ausfällung in üblicher Weise durch entsprechende Oeffnungen in ein Alkohol- oder Azetonbad gepreßt, worauf die Fäden gewaschen und getrocknet und gegebenenfalls mit Baumwollfarbstoffen gefärbt werden. Man kann den Farbstoff aber auch vorher zur Zelluloselösung zugeben. Durch Behandeln des Fadens mit Spiritus-, Oel- oder Japanfirnis oder mit einer alkalischen Schellacklösung o. dgl. wird er wasserdicht gemacht.

Eine faserige Masse, z. B. Seide oder Baumwolle, die nötigenfalls gefärbt ist, wird mit einem durchscheinenden, grobhaarähnlichen Gebilde aus Gelatine überzogen, um als Haarersatz, insbesonders bei der Hutfabrikation, verwendet zu werden (vgl. schweizerische Patentschrift 20433 von M. Bruggisser & Cie. in Wohlen, Aargau).

F. Schaumann und A. W. Larson machen den Vorschlag (vgl. französische Patentschrift 333246) künstliches Haar in der Weise herzustellen, daß ein Seiden-, Leinen- oder Hanffaden gleichzeitig mit einer Nitrozelluloselösung, der die üblichen Stoffe zur Herabsetzung der Explosivität zugesetzt sind, aus einer Oeffnung austreten gelassen und danach mit einem Koagulierungsmittel, z. B. Wasser, behandelt wird. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man den Seiden-, Hanf- oder Leinenfaden mit einer Nitrozelluloselösung vorstehender Art, der eine Schellacklösung und zur Erhöhung der Elastizität etwas Rizinusöl zugemischt wird, behandelt und ihn danach durch eine an den Enden trichterförmige Röhre von erforderlichem Durchmesser führt. Die Koagulierung der Masse kann auch durch Einwirken von Luft bewirkt werden.

Um auf schnellem Wege künstliches Haar von großer Widerstandsfähigkeit und Elastizität zu erhalten, läßt man nach den Angaben von E. Crumière (vgl. französische Patentschrift 377188 und britische Patentschrift 6766 vom Jahre 1908) eine Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak aus einer runden oder schlitzförmigen Oeffnung in verdünnte Essigsäure, Schwefelsäure o dgl. einfließen; der so gewonnene Faden wird darauf ganz kurze Zeit in eine warme Lösung von Chlorzink von 1,70 Dichte getaucht, sodann gewaschen (mit schwach angesäuertem Wasser), mit Wasser noch behandelt und getrocknet. In dem französischen Zusatzpatent 9067 zu Patent Nr. 337118 (vgl. auch amerikanische Patentschrift 911868 und britische Patentschrift 7126 vom Jahre 1908) macht derselbe Erfinder den Abänderungsvorschlag, die Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak unmittelbar in Chlorzinklösung zu verspinnen, wobei indes letzterer Lösung Natron- oder Kalilauge zugesetzt werden muß, um eine gute Fadenbildung zu bekommen und einen Faden, der nach dem Entkupfern, Waschen und Trocknen fest und elastisch ist, Eigenschaften, die bei dem Fehlen des Alkalizusatzes zum Chlorzinkbad fehlen. Da hiebei das Koagulationsbad durch gelöstes Kupfer sich blau färbt und dadurch die Ueberwachung der Fadenbildung erschwert wird, kocht man das Bad mit Zinkstreifen, um die Färbung zum Verschwinden zu bringen.

A. Lecoeur will gemäß französischer Patentschrift 392868 beim Fällen der Kupferoxydammoniakzelluloselösung ein Gemisch gleicher Teile von bei 25—30° C gesättigter Sodalösung mit einem Gehalt von 20 bis 25 Proz. wasserfreiem Natronkarbonat und von 20 bis 25prozentiger Aetznatronlösung benutzen. Das so gefällte künstliche Haar wickelt man auf eine Spule, die man in eine konzentrierte Sodalösung taucht, der eine Lösung von Aetznatron von 7—8 Proz. zugesetzt ist. Die Entkupferung erfolgt in einem Bade von Natriumbisulfat mit einem Gehalt von etwa 4 Proz. freier Säure. Wenn die Entfärbung vollendet ist, wird das Gebilde gewaschen und getrocknet.

Um flach gepreßtes künstliches Haar, das sich durch besondere Leichtigkeit auszeichnet, herzustellen, soll man nach einer Vorschrift der Soc. an. des Celluloses Planchon (vgl. französische Patentschrift 410721) das aus Viskose, Kollodium, Kupferoxydammoniakzellulose, Azetylzellulose u. dgl. in einer bekannten Weise gewonnene Kunsthaar zwischen Preßwalzen hindurchführen, die gegebenenfalls gewellt, gestreift oder gemustert sein können.

Wie wir im Vorstehenden gesehen haben, kann man künstliches Roßhaar herstellen, indem man konzentrierte Gelatinelösungen unter Druck durch diesen auspreßt und die erhaltenen Fäden aufspult. Die Verfahren verlangten aber die Anwendung verdünnter Gelatinelösungen und lieferten daher schwer trockenbares, leicht Formveränderungen ausgesetztes Garn, das, ehe es aufgespult werden kann, getrocknet werden muß. Um nun einen regelmäßigen, dem natürlichen Roßhaar ähnlichen Faden zu erhalten, hat Louis Emile Jannin in Paris die im D. R.-P. 183001 Kl. 29 näher beschriebene Vorrichtung konstruiert. Der mittels Druck durch diesen hindurchgepreßte Gelatinefaden wird wiederholt über zwei sich

*) Vergl. auch den Artikel „Herstellung künstlicher Borsten", 1914, Heft 19, S. 337.

gleichzeitig drehende, an ihrem Umfange mit Leisten versehene und in einem Winkel zueinander geneigte Trommeln, und zwar bei jeder Wicklung von der einen Trommel zur anderen laufend, geführt, bevor er auf Spulen aufgewickelt wird. Zwischen beiden Trommeln sind Führungsrollen angebracht, damit durch Führung der Fäden über diese Rollen bei dem Uebergang von einer Trommel auf die andere Schwingungen und dadurch das Festkleben einzelner Fäden aneinander vermieden wird. Zweckmäßig sind die auf den Trommeloberflächen angeordneten Leisten mit Löschpapier oder anderen saugfähigen Stoffen belegt oder bestehen selbst aus solchen Materialien.

Schließlich sei noch eine Spinnvorrichtung zur Herstellung künstlichen Haares erwähnt, die in der französischen Patentschrift 377494 von H. Diamanti und H. Champion beschrieben ist. Die Vorderseite eines Metallkastens ist oben nebeneinander mit 25 Spinnöffnungen versehen, aus denen die Kunstfäden austreten. Durch einen Schlitz werden die Fäden oben in den Kasten gebracht und kommen auf eine Anzahl untereinander angeordneter endloser Bänder, die sie im Zickzackweg von oben nach unten durch den Kasten führen, wobei sie von einem von unten kommenden trocknen Luftstrom von den Dämpfen des Lösungsmittels befreit werden. Die aus dem Kasten austretenden Fäden werden dann auf Spulen aufgewickelt.

Hugo Waldemar Langbeck in Longhtoc (Essex, England) will gemäß D. R.-P. 96541 Kl. 29 elastische, selbst in feuchtem Zustande unverändert und geruchlos bleibende künstliche Roßhaar aus vegetabilischen Fasern wie z. B. Kokosnuß- oder Agavefasern (Mexican-fibres), herstellen. Zu dem Zweck werden diese Fasern mit der zehnfachen Menge Wasser, dem ein Alkali, z. B. Natronhydroxyd, zugesetzt ist, etwa eine Stunde gekocht. Für Kokosnußfasern nimmt man Wasser, das 1/2 bis 1 Proz., für Agavefasern solches, das 2—4 Proz. Aetznatron enthält. Die Fasern werden dann zuerst mit warmem, hernach mit kaltem Wasser gewaschen, gefärbt und getrocknet. Nach dem Trocknen behandelt man die Fasern mit der Lösung eines Harzes in Spiritus (z. B. 1 Teil Schellack in 5 Teilen hochgrädigem Spiritus), um ein Aneinanderkleben der Fasern zu vermeiden; dieser Lösung kann als Farbstoff z. B. spritlösliches Nigrosin zugesetzt werden. Die Fasern werden dann von dem größten Teil der anhaftenden Lösung in einem Schlauche befreit, getrocknet und zwar, wenn sie gesponnen, bezw. gewebt werden sollen, in der Kälte, wenn sie als Polstermaterial dienen sollen, in der Hitze.

Da bei Anwendung von Spirituslacken die Faser leicht verfilzt, zusammenbackt und sich hart anfühlt, macht Frau Emma Horsey in Corcellis (England) zur Beseitigung dieses Uebelstandes in der Patentschrift 115628 Kl. 29 den Vorschlag, die Faser zunächst zu kratzen, reinigen und sodann sorgfältig in Wasser und danach in einer Alaunlösung bis zum völligen Aufweichen der Faser zu waschen. Darauf wird in kaltem Wasser nachgewaschen und in einem Ofen bei 80 bis 100° C getrocknet. Die so vorbereitete Faser wird nun in einer Flüssigkeit, bestehend aus einer Lösung von 187,50 bis 250 g Borax, 125 g Gummi-Arabikum und 1,25 kg Lack in 4,5 l kochendem Wasser eingeweicht, eventuell kann noch etwas Farbstoff zugesetzt werden. Die so behandelte Faser ist undurchdringlich für Feuchtigkeit, geruchlos, elastisch und verfilzt nicht.

Indes bereitet bei dieser Art der Behandlung der Faser deren Trocknung einige Schwierigkeiten. Ch. N. Holmes in Clapham-London schlägt daher in der Patentschrift 145814 Kl. 29 für die Zubereitung von Kokosnußfasern u. dgl. als Ersatz für Roßhaar vor, die Faser zunächst mit einer alkalischen Lösung zu entfetten und dann in ein Bad zu bringen, in dem die Faser in einem einzigen Arbeitsgang sowohl gefärbt, als auch gebeizt und gestreift wird. Das Bad ist zusammengesetzt aus etwa 2500 l Wasser, etwa 78 kg Blauholz- oder Campecheholzextrakt, 11 kg Sumachextrakt und etwa 30 kg einer Eisenoxydsulfatlösung, deren Stärke der in den Apotheken erhältlichen Lösung entspricht. Die Temperatur des Bades wird für wenige Minuten auf etwa 38 bis 70° C gehalten, worauf man sie wieder fallen läßt. Nach dem Trocknen, dem Aufrauhen und Kämmen wird die Faser, um ihr noch eine glänzendere, feinere Farbe und eine völlig lockige und nachgiebige Beschaffenheit zu verleihen, in ein zweites Bad gebracht von folgender Zusammenstellung: 22 kg Leim, 0,6—0,7 kg Nigrosin, 1,5—2 l Essigsäure und 0,5—0,6 l Oelsäure und ungefähr 63 l Wasser. Das Bad wird auf 30 bis 40° erhitzt und die Faser drei Minuten lang in das Bad eingetaucht; danach wird sie entwässert, getrocknet, abermals gekämmt und aufgerauht.

Während nach den vorbeschriebenen Verfahren der chemische und physikalische Zustand der Faser unverändert bleibt, das Gewicht der Faser daher nach dem Trocknen fast das gleiche, wie vor der Behandlung ist, will die Société commerciale des crins Georges Fournier in Lyon gemäß D. R.-P. 239555 Kl. 29 aus der ursprünglichen Faser ein um etwa 50 Proz. leichteres Produkt, aber von gleicher Widerstandsfähigkeit und Elastizität gewinnen. Zu dem Zwecke wird die Faser mit einer 15prozentigen — also starken — Aetzalkalilauge unter einem Druck von 1 1/2 Atmosphäre bei einer Temperatur von 110° C 1 1/2 - 2 Stunden lang behandelt. Der so gekochte und entfettete Faserstoff wird dann in ein Wasserbad gebracht und dort wiederholt gekämmt, um die Fasern von denjenigen äußeren Stoffen zu befreien, die das Aetzalkali auf der Faser während des Kochens erweicht hat. Es bleibt somit nur derjenige Teil des Faserstoffes übrig, der allein einen Roßhaarersatz von guter Beschaffenheit liefern kann.

Claude Marie Saulaville in le Coteau, Frankreich, verwendet nach den Angaben der Patentschrift 256169 Kl. 29 die Stengel der getrockneten Alfapflanze (stipa tenacissima) oder der entschalten Agaven als Material zur Herstellung von künstlichem Roßhaar. Beispielsweise werden 100 kg des Fasermaterials in einem Autoklaven mit 1500 l Wasser, dem 23 l Aetznatron von 36° Bé zugesetzt sind, etwa 6 Stunden lang bei 3 Atmosphären Druck gekocht. Nach erfolgter Druckentlastung entleert man das Bad und spült den Inhalt mit überschüssigem Wasser durch. Auf diese Weise werden die Fasern von Gummi und Harzen befreit und danach geschleudert und getrocknet. Darauf werden die getrockneten Fasern in ein kaltes Aetznatronbad von 18° Bé getaucht, etwa 1 1/2 Stunden lang, und dann ausgeschleudert. Um nun ein gekräuseltes, künstliches Roßhaar von natürlicher Farbe zu erhalten, taucht man die Fasern 1/2 Stunde lang in ein angesäuertes Bad, das auf 100 l etwa 1 l Schwefelsäure enthält. Danach spült man kräftig mit überschüssigem Wasser durch und schleudert die Masse ab. Will man ein gebleichtes, gekräuseltes, künstliches Roßhaar herstellen, so werden die Fasern 8 Stunden lang in ein Bad eingetaucht, das auf 100 l Wasser 600 g Chlorkalk enthält; von Zeit zu Zeit wird aufgerührt, man spült die Masse hierauf mit angesäuertem Wasser, wäscht danach und schleudert aus.

Die Firma H. G. Ufer in Barmen will zur Erzeugung eines Roßhaarersatzes Baumwollgarn nach Art der Eisengarnherstellung verwenden. Nach den Angaben der Patentschrift 218206 Kl. 8 wird zu dem Zweck Baumwollgarn, wie es von der Spinn- bezw. Zwirnmaschine kommt, zuerst merzerisiert, also z. B. der Einwirkung einer starken Natronlauge ausgesetzt und dann erst in üblicher Weise mit Schlichtmasse getränkt und weiter auf der Luftstriermaschine behandelt. Das Ver-

fahren unterscheidet sich also von dem zur Herstellung des Eisengarnes benutzten dadurch, daß dem Schlichten und Lüstrieren des Baumwollgarns ein Merzerisierprozeß vorangeht. Hierdurch wird eine solche Veränderung der Baumwollfaser bewirkt, daß diese die Fähigkeit erhält, eine größere Menge der Schlichtmasse aufzunehmen, als das nicht merzerisierte Garn wie bei der Eisengarnherstellung. Das Garn bekommt dadurch eine erhöhte Steifigkeit und Elastizität, die es zum Roßhaarersatz geeignet machen.

Benno Borzykowski in Charlottenburg-Berlin wählt als Ausgangsmaterial Ramiefaser, Holzstoff, Baumwolle, Leim, Hanf, Fruchtschalen u. dgl. (vgl. französische Patentschrift 424428 und schweizerische Patentschrift 56107), löst diese in der Kälte oder bei erhöhter Temperatur in Säuren und preßt die Lösung durch Oeffnungen in eine Fällflüssigkeit. Beispielsweise werden 10 kg gereinigte und gebleichte Zellulose (Ramiefaser usw.) in einer Mischung von 50 kg 98prozentigem Holzessig, 70 kg Essigsäureanhydrid und 5 kg Trichloressigsäure bei einer Temperatur von 50—60° C unter Umrühren erhitzt bis zur völligen Lösung der Zellulose. In je 50 kg dieser Lösung werden, solange letztere warm ist, 50 kg Gelatine gemischt. Die aufgelöste Zellulose bildet eine zähe, fast farblose Masse, die gegebenenfalls durch Zusatz von Farbstoffen gefärbt wird. Diese zähe Masse wird nun durch Oeffnungen in temperierte Räume gepreßt, die solche Flüssigkeiten enthalten, welche die aus den Oeffnungen austretenden, weichen Fäden erstarren machen, z. B. Wasser, Alkohol, Benzin od dgl. — Man kann auch in der Weise verfahren, daß man die Zellulose in vorher beschriebener Weise in Säure auflöst, die Lösung in eine Flüssigkeit bringt, die das Zellulosederivat zum Erstarren bringt, worauf man das erhaltene Produkt von den Säuren befreit, z. B. durch Wässern, Eindampfen od. dgl., dann trocknet, wieder in Lösungsmitteln, wie Chloroform, Azeton, Alkohol, einem Gemisch von Aether, Alkohol und Kampfer bezw. deren Ersatzmitteln, zu viskosen Massen auflöst und endlich durch diesen auspreßt. — Das Verfahren kann schließlich auch derart durchgeführt werden, daß man Zellulose in einer Säure löst, die Lösung ausfällt, das Zellulosederivat wieder löst und dieses dann z. B. durch Eindampfen der Lösung in Form von Blöcken bringt. Diese werden erwärmt und mittels hydraulischer Pressen durch feine Oeffnungen gepreßt.

Die Entwicklung der Kunstseideindustrie in den Jahren 1913 und 1914.

Von Dr. K. Süvern-Berlin. (Fortsetzung.)

Kunstseide aus Zellulosefettsäureverbindungen. Harry S. Mork in Boston beschreibt in dem Amerik. Patent Nr. 1074092 die teilweise Verseifung von künstlicher Seide aus dem Triazetat der Amerik. Patentschrift Nr. 854374. Durch diese teilweise Verseifung, die in der verschiedensten Weise erfolgen kann, wird eine größere Anzahl Farbstoffe zum Färben der Azetylzelluloseseide verwendbar, auch soll die Biegsamkeit und die Stärke der Faser durch diese teilweise Verseifung merklich zunehmen. Viskose, leicht aufzubewahrende und verhältnismäßig beständige Zelluloselösungen erzeugte E. Bronnert (Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.) durch Behandeln von zellulosehaltigen Stoffen mit konzentrierter Phosphorsäure und Ameisensäure. Die Lösungen können unter anderem auch zur Herstellung künstlicher Fäden Anwendung finden (Amerik. Patent Nr. 1055513). Nicht brüchig werdende Tülle usw. aus Azetylzellulose fertigte die Firma Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. in der Weise, daß den Lösungen aus Azetylzellulose kurz vor der Verarbeitung auf die geformten Gebilde mit oder ohne Beimischung von Füllstoffen wie Kollodiumwolle, Salze zugesetzt werden, deren Menge 15% der in Lösung befindlichen Azetylzellulose übersteigt. Die Salze, z. B. Chlorzink, ermöglichen ein langsames Erhärten der Azetylzellulose und verhindern das Einschrumpfen (D. R.-Patent Nr. 255704, Klasse 39b, vom 13. September 1911). Dieselbe Firma beschreibt ferner in dem D. R.-Patent Nr. 274260 vom 18. Juli 1912 die Herstellung von Gebilden aus Lösungen von Azidylzellulosen mittels konzentrierter Lösungen von Salzen. Man preßt z. B. eine primäre Azetylzelluloselösung, die im wesentlichen Eisessig als Lösungsmittel enthält, in ein Fällbad, das für die Wiedergewinnung der Essigsäure vorteilhaft aus konzentrierter wässeriger Natriumazetatlösung besteht. Nach dem Passieren des Bades können die Fäden direkt aufgehaspelt und ausgewaschen werden, auch kann das Fällen, Auswaschen und Trocknen des Fadens in einem Gange hintereinander vorgenommen werden, so daß gleich der fertige trockene Faden aufgehaspelt wird. An Stelle des Natriumazetats können konzentrierte Lösungen anderer Azetate wie Kalziumazetat, Ammoniumazetat usw. verwendet werden. Die Säuren werden durch einfache Zugabe von geeigneten Salzen oder Basen zu den gebrauchten Fällflüssigkeiten als Salze wiedergewonnen. Um Gebilde aus Azetylzellulose weniger löslich und für chemische Prozesse weniger angreifbar zu machen, verfährt die Firma Knoll & Co. nach dem Oesterr. Patente Nr. 64085 so, daß die Fäden mit Benzol, wenig Sulfoessigsäure und einem Lösungsmittel für Sulfoessigsäure wie Essigsäureanhydrid oder Essigsäure übergossen und damit so lange in Berührung gelassen werden, bis entnommene Proben die gewünschte Unlöslichkeit in Chloroform oder Essigsäure zeigen. Endlich wurde derselben Firma ein Verfahren zur Erzielung haltbarer weißer Färbung an aus primärer Azetylzelluloselösung ausgefällten Gebilden geschützt (D.R.-Patent Nr. 276013 vom 14. November 1912). Es besteht darin, daß man der primären Azetylzelluloselösung geeignete aromatische Säuren wie Phthalsäure, Säureester wie Benzoesäureester, Aether wie benzoesaures β-Naphthol, ferner Anisol oder Benzylchlorid zusetzt, die weder selbst Lösungsmitte für Azetylzellulose sind noch auf primäre Azetylzelluloselösung zersetzend einwirken. Diese Mischung wird kurze Zeit erwärmt, bis sie völlig klar geworden ist, und die daraus in bekannter Weise durch Fällung mit Wasser, wässerigen Salzlösungen oder anderen Fällungsmitteln hergestellten Fäden usw. werden ausgewaschen. Beim Auswaschen nimmt die Azetylzellulose eine gleichmäßige und dauernde, auch nach dem Auftrocknen haltbare Weißfärbung an. Werden den Lösungen Farbstoffe zugesetzt oder die ausgefällten Gebilde in gequollenem Zustande mit Farbbädern behandelt, so erzielt man undurchsichtige farbige Gebilde. Durch Zusatz geeigneter Mittel zum Geschmeidigmachen läßt sich die Elastizität der Gebilde beliebig beeinflussen. L. Lilienfeld in Wien verwendete Zelluloseäther, das heißt Zelluloseabkömmlinge, in denen eine oder mehrere Hydroxylgruppen des Zellulosemoleküls durch Alkoholradikale ersetzt sind, für die Herstellung künstlicher Fäden in der Weise, daß er die Aether für sich oder unter Zusatz weichmachender Mittel wie Oel, Fett oder Phenolphosphorsäureester, von Farbstoffen, Füllstoffen, organischen oder anorganischen Pigmenten in Benzol, Alkohol, Benzolalkohol oder dergl. mit oder ohne Zusatz von Nitrozellulose, Azetylzellulose, Formylzellulose oder ähnlichen Stoffen löst und

die Mischung durch Austretenlassen aus feinen Oeffnungen in Fadenform bringt (brit. Patent Nr. 6387 vom Jahre 1913). Lösungen von Zellulosefettsäureestern oder Nitrozellulose in Glyzerinestern aromatischer Karbonsäuren empfahl Henry Dreyfus zur Herstellung von Kunsthaar (franz. Patent Nr. 461 544).

Säuren und Salze in neuer Weise verwendeten Berl, Willstätter und von Weimarn zur Lösung von Zellulose und zur Herstellung von Kunstfäden aus solchen Lösungen. Berl fand, daß man wertvolle Quellungen und Lösungen aus Zellulose und Schwefelsäure von 60—77 % H_2SO_4-Gehalt erzielen kann, wenn man bei der Quellung auf die stete Einhaltung tiefer Temperaturen bedacht ist und diese Temperaturen auch bei der Koagulation aufrecht hält. Es wird unter diesen Bedingungen die abbauende Wirkung der Schwefelsäure auf die Zellulose auf ein praktisch unschädliches Maß eingeschränkt. Es wird z. B. 1 Teil gekühlter, getrockneter und feinst zerfaserter Baumwolle in einem Knetapparat mit 12 Teilen Schwefelsäure von 74 % H_2SO_4-Gehalt bei einer Temperatur von etwa —15° durchgeknetet und einige Zeit der Ruhe überlassen. Man erhält eine viskose Masse, der im Vakuum die eingeschlossene Luft entzogen werden kann. Nach erfolgter Filtration wird die Koagulation durch Eintragen in auf —20° gekühlten 50 %igen Alkohol bewirkt. Als Fällmittel werden noch genannt Lösungen von Sulfaten, z. B. Ammonsulfat und verdünnte Schwefelsäuren, deren Schmelzpunkt —10° nicht übersteigt (D. R.-Patent Nr. 259 248 vom 11. Juni 1912, franz. Patent Nr. 454 753, brit. Patent Nr. 4966 vom Jahre 1913, belg. Patent Nr. 253 945). Willstätter verwendet Salzsäuren von ungewöhnlich hoher Konzentration, die sich zwar nicht im Handel befinden, aber durch Aufbessern der technischen Sorten mit Chlorwasserstoff bei niedriger Temperatur gewonnen werden können, und zwar Säuren von 40, 8—41, 4 % Chlorwasserstoff, mit denen sich 12 bis 15 %ige Lösungen oder homogene Mischungen mit Zellulose herstellen lassen. Durch Auspressen der Lösung in Wasser lassen sich Fäden gewinnen (D. R.-Patent Nr. 273 800 vom 25. Mai 1913). Das Verfahren von P. von Weimarn endlich zur Ueberführung von Zellstoffen aller Art in den Zustand verschiedenartiger plastischer oder gallertartiger Massen oder einer kolloidalen Lösung besteht darin, daß der Zellstoff mit Lösungen neutraler Salze mit Ausnahme der Zinksalze und der Rhodanide von Ammonium und Kalium, des Kaliumjodids und des Kalium-Bariumquecksilberjodids bei geeigneter, von der Natur des Salzes abhängiger Konzentration, Temperatur, Druck und Einwirkungsdauer bearbeitet wird (D. R.-Patent Nr. 275 882 vom 27. April 1912).

Kunstfäden aus Pflanzenschleimen, Eiweißstoffen und ähnlichem. L. Sarason in Berlin-Westend verwendete für diesen Zweck wässerige Lösungen von alginsauren Alkalien, die er in Lösungen von Metallsalzen, z. B. löslichen Kalk-, Strontium- und Bariumsalzen, ferner Lösungen von Zinksulfat oder Kalialaun, Natriumbisulfat oder bei ammoniakalischen Lösungen Aldehyden koaguliert. Zweckmäßig werden die koagulierenden Bäder bei erhöhter Temperatur, etwa 70—80° C angewendet und die Trocknung erfolgt unter Spannung (D. R.-Patent Nr. 258 810 vom 23. Februar 1912, österr. Patent Nr. 62 968, franz. Patent Nr. 448 429, brit. Patent Nr. 21 586 vom Jahre 1912, belg. Patent Nr. 249 325, schweiz. Patent Nr. 59 641). Das deutsche Zusatzpatent Nr. 260 812 vom 14. Juni 1912 nennt ferner als Fällmittel solche Metallverbindungen, welche das Metall im Anion enthalten, z. B. molybdänsaure oder wolframsaure Salze. Eine plastische Masse für Kunstseide und andere geformte Gebilde stellte Hermann Timpe in Braunschweig in der Weise her, daß Magermilch durch Zusatz von etwa 2 % Alkali zersetzt, aus der durch Filtrieren erhaltenen klaren Lösung das Eiweiß durch verdünnte Säuren gefällt, gewaschen und durch andauernde Einwirkung einer etwa 3 %igen Alkalilauge bei bestimmter Temperatur in eine zähe fadenziehende Masse verwandelt wird. Diese wird dann aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällt, geformt und auf bekannte Weise durch Einwirkung von Formaldehyd, Chromsalzen oder ähnlich wirkenden Körpern unlöslich gemacht (D. R.-Patent Nr. 275 016 vom 5. Oktober 1913). Um die Elastizität der aus Lösungen von Albumin in Ameisensäure gewonnenen Körper zu erhöhen, empfahl G. Dießer, auf die ameisensauren Lösungen des Albumins Formaldehyd, gegebenenfalls unter Beifügung anderer Zusätze, einwirken zu lassen (D. R.-Patent Nr. 258 855 vom 14. Mai 1912, österr. Patent Nr. 64 086, brit. Patent Nr. 16 616 vom Jahre 1912, franz. Patent Nr. 446 348). Beim Lösen von Pflanzeneiweiß in Ameisensäure ist es nach Dießer vorteilhaft, den Kleber zunächst in alkalischer Flüssigkeit zu lösen, durch Säuren zu fällen und dann den Niederschlag in Ameisensäure zu lösen (D. R.-Patent Nr. 260 245, österr. Patent Nr. 62 460, brit. Patent Nr. 16 615 vom Jahre 1912, franz. Patent Nr. 446 349).

(Schluß folgt.)

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-Patent Nr. 279 955 vom 10. IX. 1913. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von 2-Halogen-2-methylbuten. Zur Herstellung der für die Isoprensynthese wichtigen 2-Halogen-2-methylbutane aus Erdöl verfuhr man bisher in der Weise, daß man Isopentan oder Normalpentan monohalogenisierte, aus den Monohalogenderivateo Halogenwasserstoff abspaltete und die so erhaltenen Olefine, eventuell nach erfolgter Umlagerung durch Erhitzen mit katalytisch wirkenden Mitteln wie Halogenwasserstoffsäure behandelte, wobei das Trimethyläthylen durch Addition von 1 Mol. derselben in das tertiäre Halogenisopentan übergeht. Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß man die gleiche Halogenverbindung in guter Ausbeute und Reinheit direkt erhält, wenn man die bis etwa 45° siedende Fraktion des bei der destruktiven Destillation hochsiedender Kohlenwasserstoffe entstehenden Oeles, des sogenannten Kracking- oder Gasöles (Gasnaphthe) mit Halogenwasserstoffsäure behandelt. Von beigemengten Pentanen kann das Produkt durch Destillation getrennt werden. Es werden z. B. 250 Gewichtsteile eines bei 45° siedenden Destillats aus Gasnaphtha (Krackingöl) mit 500 Gewichtsteilen konzentrierter Salzsäure von 36 % HCl während 6 Stunden kräftig verrührt; danach wird das Oel von der wässrigen Schicht getrennt und der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei man neben einer aus n-Pentan (Siedepunkt 37—39°) bestehenden Fraktion eine zwischen 75 und 85° siedende Fraktion erhält, die aus tertiärem Chlorisopentan besteht. S.

Britisches Patent Nr. 27 317 vom Jahre 1913. M. Hoenicke und H. A. Berens in London. Verfahren zur Synthese von Kampfer aus Pinenhydrochlorid, -bromid oder -jodid oder einer öligen Mischung davon. Pinenhydrochlorid, -bromid, -jodid oder eine ölige Mischung davon kann vollständig enthalogenisiert und in Kampfernitrat verwandelt werden, wenn man es mit Salpetersäure oder ihren Salzen oder Gemischen davon behandelt. Kampfernitrat wird bekanntlich durch Wasser gespalten in Kampfer und Salpetersäure. Die oben genannte Reaktion kann erleichtert werden durch Zusatz gewisser Katalysatoren, z. B. Metalle, Metalloxyde und -chloride und dergl. Die Reaktion kann bei allen Konzentrationen der Säure und ihrer Salze durchgeführt werden, bei der Temperatur des Wasserbades oder bei höherer Temperatur je nach dem Siedepunkt der Lösung, sie kann auch unter Druck ausgeführt werden. Ist die Reaktion vollendet, so wird mehr Wasser zugegeben und der Kampfer von der wäßrigen Lösung getrennt. Er wird dann unter Druck mit einer schwach alkalischen Lösung erhitzt, um anhängende Säure zu entfernen, es kann auch mit einem

leicht oxydierbaren Sats wie Eisenoxydulsulfat oder dergl. erhitzt werden. Der Kampfer wird dann in der üblichen Weise gereinigt. Es werden z. B. 172 Teile Pinenhydrochlorid, 200 Teile salpetersaures Natron und 100 Teile Wasser unter fortwährendem Rühren 5—15 Stunden auf 100—120° C erhitzt, oder 172 Teile Pinenhydrochlorid, 100 Teile Natriumnitrat, 100 Teile Salpetersäure spez. Gew. 1,38—1,40, 150 Teile Natriumbichromat und 2000 Teile Wasser auf 100° C 10—15 Stunden. Die Ausbeute an rohem Kampfer beträgt etwa 90 Proz. der Theorie. S.

Britisches Patent Nr. 15049 vom Jahre 1913. W. H. Perkin in Manchester und Fr. E. Matthews in London. Verbesserungen in der Herstellung von Butadien und dessen Homologen. Olefine oder Mischungen von Olefinen wie Aethylen oder Homologen werden bei höheren Temperaturen und mit oder ohne Katalysatoren der Einwirkung oxydierender Stoffe ausgesetzt. Es werden z. B. 100 Liter Aethylen bei etwa 712° C über poröses Porzellan geleitet, das mit gefälltem Eisenoxyd bedeckt ist. Das erhaltene Gas wird gesammelt. Durch Kühlen mit fester Kohlensäure und Alkohol scheidet sich eine Flüssigkeit aus, die den Geruch von Butadien hat und mit Brom ein bei 115° C schmelzendes Tetrabromid liefert. Die verbleibenden Gase können wieder behandelt werden. S.

Britisches Patent Nr. 976 vom Jahre 1913. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verbesserungen in der Herstellung von Isopren. Es wurde gefunden, daß man Isopren erhalten kann durch Behandeln von Isopropylazetylen mit Tonerde oder einer tonerdehaltigen Verbindung bei erhöhter Temperatur und vorteilhaft unter vermindertem Druck. Es werden Stücke von Tonerde in ein Rohr gebracht, welches an einem Ende mit einem Tropftrichter und am anderen Ende mit einer Vorlage verbunden ist, die auf −80° C gekühlt und mit einer Vakuumpumpe verbunden ist. Der Apparat wird evakuiert und das Rohr auf etwa 400° C angeheizt, dann wird Isopropylazetylen vom Siedepunkt 28° C eingetropft mit der Maßgabe, daß ein Druck von 40—50 mm aufrechterhalten wird. Das Isopren, welches sich in der Vorlage ansammelt, kann durch Schütteln mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung von Isopropylazetylen befreit werden. (Oesterreichisches Patent 62970). S.

Britisches Patent Nr. 4353 vom Jahre 1913. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung organischer Säureester der Zellulose. Das britische Patent 2491 vom Jahre 1913 bezieht sich auf die Herstellung gewisser Azetylzellulosen. An Stelle der dort erwähnten Sulfate kann man auch Chloride oder Nitrate oder Gemische davon verwenden, wenn die Basen der Salze schwach sind, es werden also die Salze von Alkalien ausgeschlossen und bei organischen Basen, wenn das Amin durch organische Säureanhydride azetyliert wird. Es wird z. B. 1 Teil Zellulose mit 4 Teilen Eisessig, 0,02 Teilen sublimiertem Eisenchlorid und 5 Teilen Essigsäureanhydrid auf 70° C erhitzt, bis die Zellulose gelöst ist. Dann werden 0,8 Teile Wasser zugegeben und die Mischung wird weiter erhitzt, bis eine Probe löslich in Azeton ist. Weitere Beispiele nennen Zinnchlorür, Ammoniumchlorid, Kupferchlorid, Ammoniumnitrat und Zinkchlorid. Die Wassermengen können in weiten Grenzen schwanken und richten sich nach der Menge des verwendeten Essigsäureanhydrids, des Katalysators und nach der Temperatur. S.

Oesterreichisches Patent Nr. 63501. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Isopren. Es wurde gefunden, daß das bei 165—166° C siedende Nopinen, das bisher zur Darstellung von Isopren noch nicht benutzt worden ist, sich ganz besonders zur Darstellung dieses wichtigen Kohlenwasserstoffs eignet. Beim Erhitzen von Nopinen erhält man ganz erheblich höhere Ausbeuten an Isopren als z. B. nach den bekannten Verfahren durch Erhitzen von Terpentinöl (Pinen). Es werden z. B. 100 Gewichtsteile Nopinen durch ein eisernes Rohr geleitet, das auf etwa 500—520° C erhitzt ist. In der gekühlten Vorlage sammelt sich neben anderen höher siedenden Produkten das Isopren an, das durch fraktionierte Destillation leicht rein gewonnen werden kann. Die Menge der erhaltenen Isoprenfraktion (Sdp. 32—40° C) beträgt etwa 10 Proz. Leitet man die Nopinendämpfe über ein elektrisch erhitztes Drahtnetz und arbeitet wie angegeben, so beträgt die Ausbeute 20 Proz. S.

Oesterreichisches Patent Nr. 66171. C. K. Fr. L. Groß in Soon bei Christiania. Verfahren zur Herstellung von Isopren. Bei der Spaltung der Dämpfe von Terpentinöl mittels eines stark erhitzten Katalysators findet ein Metalloxyd, z. B. Kupferoxyd, als Katalysator Verwendung. Zur Herstellung der Katalysatormasse wird wasserfreies Kupferoxyd mit einer vorzugsweise gesättigten Chloridlösung desselben oder eines anderen Schwermetalles gemischt, bis eine teigartige Masse entsteht, die in geeignete Formen gepreßt und getrocknet wird. Die plastische Katalysatormasse wird zu Rohren oder anderen geeigneten Behältern geformt und von einer stärkeren geschlossenen Hülle umgeben oder sie wird auf die Wandung eines geeigneten Rohres oder dergl. aufgetragen. S.

Oesterreichisches Patent Nr. 64085. Fa. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zum Unlöslichmachen von Azetylzellulosen in Essigsäure, Chloroform und anderen Lösungsmitteln. Es wurde gefunden, daß die nach bekannten Azetylierungsverfahren unter Anwendung der verschiedensten Katalysatoren wie Schwefelsäure, Neutralsalze, Bisulfate, organische Sulfosäuren, Sulfinsäuren usw. zunächst gebildeten, in Essigsäure, Chloroform, Azeton usw. löslichen Azetylzellulosen bei längerer Berührung mit diesen Katalysatoren je nach der Art und Anwendungsweise des Katalysators und nach Menge und Temperaturen mehr oder weniger rasch in Azetylzellulosen verwandelt werden, welche sich durch Unlöslichkeit in Chloroform und Essigsäure auszeichnen. Bei verschiedenen Katalysatoren geht die Umwandlung in die in Essigsäure und Chloroform unlöslichen Formen langsam vor sich, z. B. bei vielen Sulfaten organischer Amine. Solche Katalysatoren sind in gewissen anderen Verfahren bevorzugt, die auf die Haltbarkeit der primären Lösungen von Azetylzellulose gerichtet sind. Von diesen Verfahren unterscheidet sich das vorliegende durch die viel längeren Einwirkungszeiten, da erst nach den Haltbarkeitszeiten das Unlöslichwerden beginnt. In Gegenwart von Essigsäureanhydrid sind es die kleineren Mengen Schwefelsäure, Sulfoessigsäure und gewisser anderer Katalysatoren, die im vorliegenden Verfahren die Unlöslichkeit zustande bringen, während die größeren Mengen Verdünnflüssigung unter Zersetzung des Zellulosemoleküls durch Azetolyse hervorrufen. Doch können in Abwesenheit von Säureanhydriden auch erheblich größere Mengen der Katalysatoren angewendet werden. Bei stark verseifend wirkenden Katalysatoren darf kein Wasser zugegen sein, damit keine nennenswerte Verseifung stattfindet. Eine haltbare Lösung von Azetylzellulose, z. B. bereitet aus 1 Teil Zellulose, 4 Teilen Essigsäureanhydrid, 5 Teilen Eisessig und 0,1 Teil Methylaminbisulfat (mit etwa 10 Proz. Neutralsalz) durch Auflösen bei 70°, wird nach dem Erkalten mit etwa 0,015 Teilen Schwefelsäure oder 0,025 Teilen Sulfoessigsäure versetzt und solange damit in Berührung gelassen, bis eine herausgenommene Probe in Chloroform oder Eisessig unlöslich geworden ist. Oder es wird eine lösliche Azetylzellulose zu einer etwa 8prozentigen Lösung in Chloroform oder zu einer beispielsweise 15prozentigen Lösung in Azeton gelöst und auf 100 Teile der ersten Lösung mit etwa 1,5 Teilen Chlorzink, z. B. gelöst in der zehnfachen Menge Eisessig oder Alkohol oder mit 0,3 Teilen Schwefelsäure auf die zweite Lösung versetzt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen, bis eine Probe in Eisessig oder in Chloroform unlöslich geworden ist. Statt Chlorzink kann man auch 0,01—0,2 Teile Schwefelsäure zufügen. Den Lösungen können vor der Umwandlung in die unlöslichen Produkte in Azetylzellulose oder deren Lösungsmitteln lösliche Stoffe wie organische Säureester, Säureamide, Phenole, Aether, Kautschuk usw. sowie Füllstoffe wie Kork- oder Lederabfälle, Pflanzenfasern, Glimmer, Asbest, Farbstoffe usw. zugesetzt werden. Auch können fertige feste Azetylzellulosen, z. B. Fäden, Films und dergl mit Benzol, wenig Sulfoessigsäure und einem Lösungsmittel für Sulfoessigsäure, z. B. Essigsäureanhydrid oder Essigsäure übergossen und solange damit in Berührung gelassen werden, bis entnommene Proben die gewünschte Unlöslichkeit zeigen. Die Ueberführung in die unlösliche Form kommt hier einer Härtung gleich, welche die Gebilde für Lösungsmittel und auch für chemische Prozesse weniger angreifbar macht. Die nach dem vorliegenden Verfahren behandelten Azetylzellulosen sind in anderen Lösungsmitteln wie Ameisensäure, Oxysäuren und deren Estern, sowie den Säurederivaten der Oxysäuren und deren Estern, wie Weinsäureester, Diazetylweinsäureester usw., den Säurederivaten des Glyzerins wie den Azetinen und Chlorhydrinen, in Nitromethan, Azetylentetrachlorid usw. löslich. S.

Oesterreichisches Patent Nr. 66529, Zusatz zum Patent Nr. 57055. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen und Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Erythren. Nach dem Stammpatent werden Zyklohexanol oder seine Homologen bei Temperaturen über 500° zersetzt. Es wurde gefunden, daß die Zersetzung wesentlich besser und ohne Bildung von Nebenprodukten verläuft, wenn man anstatt wie in den Beispielen des Hauptpatentes einer Eisenröhre oder eines mit Eisenspänen gefüllten Porzellanrohres andere Reaktionsgefäße benutzt, die aus bei der Erhitzung indifferent bleibenden und die Zersetzung befördernden Mitteln wie Quarz, Platin, Silber usw bestehen und in denen die Verwendung unedler Materialien wie Eisen, Nickel usw. vermieden ist. Man kann die Reaktion auch im Vakuum oder unter Zusatz indifferenter Verdünnungsmittel ausführen. (Britisches Patent 4076/1913). S.

Schweizerisches Patent Nr. 61930. L. Lederer in Sulzbach, Oberpfalz. Verfahren zur Herstellung einer Azetylzellulose. Man erhält eine technisch wertvolle Azetylzellulose, wenn man Zellulose mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure unter Anwendung von Eisessig als Verdünnungsmittel azetyliert und hierauf das Reaktionsgemenge einer länger als 12 Stunden andauernden Nachbehandlung mit Wasser unterwirft. Aus der Reaktionsmasse abgeschieden erweist sich das Produkt als unlöslich in Chloroform, Tetrachloräthan und in reinem Azeton, löslich dagegen in wasserhaltigem Azeton. In ein Gemisch von 20 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid, 20 Gewichtsteilen Eisessig und 1 Gewichtsteil Schwefelsäure werden 5 Gewichtsteile Baumwolle eingetragen und das Ganze wird unter häufigem Umrühren bei 20—25° stehen gelassen, bis Lösung eingetreten ist. Die sirupöse Lösung wird unter sorgfältigem Verrühren mit 20 Gewichtsteilen Wasser versetzt, einige Tage oder länger sich selbst überlassen und schließlich wird durch Zufügen von $1^1/_2$ Gewichtsteilen essigsauren Natriums, gelöst in 6 Gewichtsteilen Wasser, die Einwirkung beendet. S.

Belgisches Patent Nr. 261693. Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Lehnitz, Nordbahn. Verfahren zur Herstellung von Lösungen oder Lacken. Nitrozellulose Ester

der Zellulose mit organischen Säuren oder Harze werden in Milchsäureestern in Gegenwart oder Abwesenheit von Kohlenwasserstoffen gelöst. S.

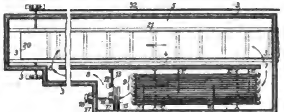
Belgisches Patent Nr. 262208. Konsortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H. in Nürnberg. Verfahren zur Herstellung von Essigsäureäthylester aus Acetaldehyd. Man vermehrt die katalytische Wirkung des Aluminiumalkoholats durch Zusatz gewisser Verbindungen, die für sich nicht befähigt sind, durch Einwirkung auf Azetaldehyd Essigester zu bilden. S.

Belgisches Patent Nr. 261327. Stockhausen Kautschukwerke, G. m. b. H., in Crefeld. Verfahren zur Herstellung eines Kondensationsproduktes aus Phenol und Formaldehyd. Man reduziert ein flüssiges Kondensationsprodukt bei mässiger Temperatur durch Verbindungen dreiatomiger Metalle zu einer plastischen Masse, die sich durch kurzes Erhitzen in eine unschmelzbare und unlösliche Masse verwandelt. S.

Amerikanisches Patent Nr. 1093247. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Zelluloseformiate und Verfahren zu ihrer Herstellung. Zellulose, Hydrozellulose oder Oxyzellulose wird mit Ameisensäure und Chlorsulfonsäure oder Sulfurylchlorid behandelt, durch Zusatz von Chlorzink kann das Verfahren beschleunigt werden. Es werden 20 Teile Baumwolle in ein Gemisch aus 100 Teilen Ameisensäure von 95 Proz., 5 Teilen Chlorzink und 10 Teilen Sulfurylchlorid eingebracht. Die Mischung wird gut durchgerührt und 5 bis 6 Stunden stehen gelassen. Danach wird mit Wasser gefällt. Von nach älteren Verfahren erhältlichen Formylzellulosen unterscheiden sich die nach vorliegendem Verfahren erhältlichen durch größere Löslichkeit in Pyridin. S.

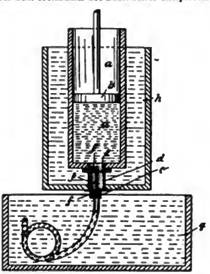
Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

D. R.-Patent Nr. 280195 vom 17. X. 1912. Maurice Kind in Camden, V. St. A. Verfahren zum Kühlen von Gelatine oder ähnlichen Stoffen. Die Gelatine- oder Leimmassen werden in bekannter Weise auf endlosen Bändern flach ausgebreitet, und ein gekühlter Luftstrom wird auf diese Massen geblasen, welcher nach dem Hinweggehen über die Gelatinemassen von neuem gekühlt und dann wiederum über die Gelatine hinweggeführt wird. Der Luftstrom vollführt also einen Kreislauf in der Weise, daß er in gekühltem Zustande auf die zu kühlenden Massen wirkt, dabei eine gewisse Wärmemenge aufnimmt, die ihm dann wieder in einer Kühlkammer entzogen wird, worauf derselbe Luftstrom wieder in gekühltem Zustande auf die Gelatine auftrifft. Hierbei ist es nur nötig, jedesmal die verhältnismäßig geringe Wärmemenge dem Luftstrom zu entziehen, welche beim Uebergange über die zu kühlenden Massen aufgenommen worden ist; bei guter Isolierung der Vorrichtung ist dies eine sehr geringe Menge. Es ist infolgedessen nur sehr geringe Energie nötig, um die Abkühlung in genügender Weise vorzunehmen. Weiter läßt es sich aber mit Leichtigkeit ausführen, die zur Verwendung kommende Luftmenge praktisch steril zu machen, indem man sie durch Wattefilter oder dergl. filtriert. Nachdem nun einmal die filtrierte Luftmenge in den Apparat eingetreten ist, bleibt sie darin in ständigem Kreislauf für längere Zeit und hat keine Gelegenheit, Fäulniskeime und dergl. aufzunehmen. Infolgedessen wird auf die abzukühlende Gelatine o. dgl. stets ein praktisch steriler Luftstrom aufgeblasen. Wie aus der Abbildung ersichtlich, ist der der Hauptsache nach



rechteckig gestaltete Kühler 1 vollständig von isolierenden Wänden 3 umgeben. Durch einen Mittelteil 4 werden zwei Kammern 5 und 6 gebildet, welche an den Enden durch die Kanäle 7 und 8 in Verbindung stehen. Innerhalb der Kammer 6 sind Kühlschlangen 9 angeordnet, welche von Querträgern 10 entsprechend getragen werden und an irgendeine passende Kältequelle angeschlossen sind. Des weiteren ist eine Anzahl von Ablenkplatten 11 vorgesehen, welche an den Seitenwänden der Kammer versetzt angeordnet sind. An der Schmalseite links kommuniziert die Kammer 6 mit dem Kanal 8 durch eine in einer Scheidewand 13 angebrachte kreisrunde Oeffnung 12, in die ein auf einer Welle 16 sitzendes Gebläserad 15 eingebaut ist. Die Welle 16 ist in entsprechenden Lagern 17 gelagert und wird durch die Scheibe 18 angetrieben. Mit Hilfe des Gebläses 15 wird die Luft von dem linken Ende der Kammer 5 durch den Kanal 8 angesaugt und in die Kammer 6 gefördert, wo sie durch Berührung mit den Kühlschlangen 9 kräftig gekühlt wird. Die Ablenkplatten 11 zwingen den Luftstrom, die Kammer im Zickzackweg zu durchstreichen (wie durch Pfeile angedeutet) und so die Kühlschlangen mehrmals zu passieren, wodurch eine energische Abkühlung der Luft vor ihrem Eintritt in die Kammer 5 erreicht wird. Innerhalb der Kammer 5 oder auch außerhalb derselben befindet sich am linken Ende eine Trommel 20, über welche ein als Gießform dienender flacher Riemen ohne Ende 21 läuft. Dieser vorzugsweise aus Kautschuk hergestellte Riemen tritt durch entsprechende Oeffnungen der rechtsseitigen Wand der Kammer 5 hindurch und geht hierauf über eine zweite nicht dargestellte Trommel, welche außerhalb des Kühlers angeordnet ist. Die Wellen der beiden Trommeln werden mit der gleichen Geschwindigkeit mit Hilfe einer Treibkette 32 angetrieben. H.

D. R.-Patent Nr. 274554 vom 12. XI. 1912. K. Albin Gärtner und K. August Nestler in Wiesa, Sachsen. Verfahren zur Herstellung von Schläuchen aus einer Masse von Leim, Glyzerin und pulverförmigen Stoffen. Die bekannte, aus Leim, Glyzerin und pulverförmigen Stoffen (Talkum, Farbstoffe o. dgl.) zusammengesetzte Masse wird in einen Zylinder gebracht und in diesem auf etwa 45° C erwärmt erhalten. Die breiige Masse wird dann durch eine dem Außendurchmesser des Schlauches entsprechend weite, zylindrische Düse und zugleich über einen hohlen Kern gedrückt, der im Durchmesser dem Hohlraum des Schlauches entspricht. Der aus der Düse austretende zylindrische Strang kommt dann sofort, also anschließend an seinen Austritt aus der Düse, in eine Flüssigkeit, wie Spiritus und dgl., von etwa —15° C. Diese Flüssigkeit umgibt den Schlauch außen und dringt infolge des hohlen, der Luft Austritt gestattenden Kernes auch ins Innere, so daß die Masse durchgekühlt wird und erstarrt. Der fortlaufend aus der Düse kommende Schlauch wird in der Kühlflüssigkeit aufgerollt und kommt, nachdem er genügend durchgekühlt ist, in eine Formalinlösung. Diese Lösung dringt auch ins Innere des Schlauches ein, so daß der Schlauch außen und innen durch das Formalinbad gehärtet wird. Der die breiige Masse enthaltende Zylinder a trägt einen Kolben b zum Durchdrücken der Masse durch die Düse c, die an ein Rohrstück d anschließt, das etwas weiter gehalten ist wie die Düse und am Boden des Zylinders a dicht befestigt ist. Ein im Rohrstück d durch Steg e gehaltenes Rohr f stellt den Kern dar, und dieses Rohr ist nach außen geführt, damit die Luft freien Austritt hat. Bei starken Schläuchen kann im Rohr f noch ein zweites angeordnet sein, durch welches Kühlflüssigkeit ins Innere des Schlauches gebracht werden kann. Das innere Rohr muß in diesem Falle isoliert sein, damit durch die Kühlflüssigkeit die Masse im Rohrstück d und in der Düse c nicht gekühlt wird. Um eine gleichmäßige Erwärmung der Masse im Zylinder a zu erzielen, sitzt dieser in einem Gefäß h mit heißem Wasser. Bottig g enthält die Kühlflüssigkeit und wird direkt unter der Düse c derart angeordnet, daß der Spiegel der Flüssigkeit nahe an der Mündung der Düse steht. H.



Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29 a und b).

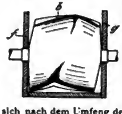
Belgisches Patent Nr. 261473. G.-M.-F. Verdoit in Rethel. Verbesserung an Maschinen zur Herstellung von Fäden, besonders Papierfäden. Die Maschine ermöglicht, zwei Papierbänder zu vereinigen und sie zu einem dickeren Faden zusammenzuzwirnen, sie ermöglicht ferner, ein Papierband und einen Faden aus Gespinstfasern zu vereinigen und sie zu einem gemischten Faden zusammenzudrehen. S.

Belgisches Patent Nr. 262279. G.-M.-F. Verdoit in Rethel. Verfahren zur Herstellung gemischter Fäden aus Papier und Faserstoffen. Ein Papierbändchen kommt mit einem Faserdocht beim Austreten des Dochtes aus einer beliebigen Verzugsvorrichtung zusammen, durch gemeinsame Drehung erhält man einen gemischten Faden. S.

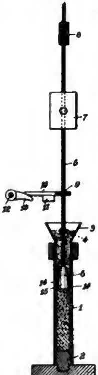
Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39 a und b.)

D. R.-Patent Nr. 279649 vom 16. XI. 1913. Fritz Kempter in Stuttgart. Mischmaschine, insbesondere für Gummi. Die Kneter besitzen die bekannte Form und drehen sich gegeneinander. Während man nun bisher bestrebt war, die Kneter möglichst dicht an den Seitenwänden f und g des Troges anlaufen zu lassen und zu verhindern, daß die zu knetende Masse zwischen Kneter und

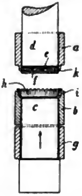
Trogwand hineingerät, ist gemäß der Erfindung absichtlich ein Zwischenraum von solcher Größe und Form zwischen den Kneterstirnflächen und den Trogwänden geschaffen, daß die Masse in ihn hineingelangen und unter ausgiebiger Mahlwirkung durch ihn hindurchgequetscht werden muß. Wie praktische Versuche ergeben haben, werden die Stirnflächen am zweckmäßigsten keilförmig von innen nach außen, d. h. von der Achse nach dem Umfang der Kneter zu, ausgebildet. Diese Anordnung bewirkt eine regelrechte, selbsttätig fortschreitende und sich ständig wiederholende Zermahlung der ganzen Mischung in der Weise, daß bei jeder Kneterumdrehung ein Teil des naturgemäß gegen die Seitenwände des Troges gepreßten Mischgutes hier nun zwischen den Stirnflächen der umlaufenden Kneter einerseits und den feststehenden Trogwänden andererseits einer gründlichen Mahlwirkung unterworfen wird. Die vorerwähnte, nach dem Umfang der Kneter zu sich erweiternde Keilform der Stirnflächen bewirkt ferner, daß das zwischen die Mahlflächen gepreßte Mischgut sich nach dem Umfang der Kneter zu der Mahlung zu entziehen sucht, wodurch in raschem Wechsel fortwährend neues Mischgut zwischen die Mahlflächen gelangt; bei Gummimischungen wandert das gemahlene Material am Umfang des Kneters in Form eines gewalzten Bandes ständig ab, wird von den Knetern sofort erfaßt und mit dem übrigen Mischgut wieder vereinigt. Die Erzielung eines raschen Abwanderns des Mischgutes aus den Mahlflächen ist sehr wichtig, da ein zu langes Mahlen einzelner Teile von schädlicher Einwirkung wäre. Die Keilform der Mahlflächen bewirkt ferner ein rasches, vollständiges Herausarbeiten des Mischgutes bei der Entleerung der Maschine. Je nach den Eigenschaften der zu bearbeitenden Masse und der beabsichtigten Wirkung werden die Formen der Kneter und insbesondere der Mahlflächen sowie die Größe des Mahlraumes bezw. der Abstand der Kneter von den Wänden gewählt. In vielen Fällen ist es vorteilhaft, die Mahlräume unter sich ungleich zu gestalten. Gegebenenfalls wird man ferner die Mahlräume an einzelnen Kneterstirnflächen wegfallen lassen. H.



D. R.-Patent Nr. 279474 vom 8. X. 1912. Samuel Canedo Bond in Wilmington, V. St. A. **Verfahren zur Herstellung von Korkkörpern aus gemahlenem Kork.** Die mit einem Bindemittel vermischten Korkstückchen werden durch gleichbleibende Stampfdrücke in kleinen Mengen absatzweise in einer Form ohne wesentliche Pressung derart aneinandergefügt, daß bei nachfolgendem Erhitzen zugleich mit der Erstarrung des Bindemittels ein Schwellen und damit eine gleichmäßig dichte Anlagerung der Korkteilchen erfolgt, so daß ein Gefüge von der Elastizität des natürlichen Korks entsteht. Nachdem die Korkkörner in bekannter Weise mit einem Bindemittel, z. B. einer Mischung aus Leim, Glyzerin und Wasser behandelt worden sind, läßt man sie bei gewöhnlicher Temperatur in kompakten Massen liegen, bis der Ueberzug nicht mehr klebend ist. Hierauf wird die Masse in eine Form eingebracht. Sie ist beispielsweise als zylindrische Hülse 1 ausgebildet, die unten durch einen entfernbaren Pfropfen 2 verschlossen ist. An das obere Ende der Hülse 1 ist ein um Zapfen 4 drehbarer Fülltrichter 3 vorgesehen. Der Stempel 6 zum Pressen der Korkmasse ist an eine Stange 5 mit Gewicht 7 befestigt. Die Stange 5 ist am oberen Ende in der Führung 8 geführt und geht leicht durch ein Loch 9 des Fangstückes 10, das auf der Rast 11 aufliegt, hindurch. Ein Finger 13 an einer umlaufenden Welle 12 hebt das Fangstück 10 an und läßt es hierauf wieder fallen. Beim Anheben des Fangstückes 10 wird die Stange 5 erfaßt und hochgehoben, worauf beide Teile frei herabfallen, und zwar: das Fangstück, bis es auf die Rast 11 stößt und die Stange, bis der Stempel 6 auf die in der Form befindliche Korkmasse trifft. Der Hub der Stange 5 und infolgedessen auch die geleistete Stampfarbeit bleibt immer die gleiche und unabhängig von der Höhe der in der Form unterhalb des Kopfteiles befindlichen Korkmasse. Der Stempel 6 ist mit Rippen 14 und Kanälen 15 versehen, und jedesmal, wenn die Stange angehoben wird, fallen kleine Mengen der Masse durch die Kanäle 15 unter den Stempel. Da die Stange 5 in ihren Führungen frei beweglich ist, kann sie sich um ihre Achse drehen, so daß die Masse überall unter den Stempel gelangt. Beim Stampfen werden die einzelnen Körner dabei dicht nebeneinander gelagert, jedoch ohne daß der Kork eine beträchtliche Verdichtung erfährt. Das allmähliche Aufbauen des Korkkörpers durch nach und nach erfolgendes Speisen und Einführen von kleinen Mengen der gekörnten Korkmasse zusammen mit der Gleichmäßigkeit der Stempfdrücke bewirkt, daß der Korkstab auf seine ganze Länge hin gleichmäßig dicht ist. Wenn die Form bis oben gefüllt worden ist, wird sie oben durch einen Pfropfen verschlossen und in an sich bekannter Weise erhitzt, z. B. durch Hineinlegen in kochendes Wasser. Durch die Erhitzung erweicht das Bindemittel, und die einzelnen Korkkörper fügen sich dadurch, daß sie innerhalb des geschlossenen Raumes anschwellen, selbsttätig noch gleichmäßiger und dichter aneinander. H.

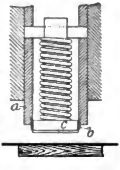


D. R.-Patent Nr. 280196 vom 1. VI. 1912. Georg West in Cöln-Sülz. **Vorrichtung zum Einfassen der Korkscheiben von Flaschenverschlußkapseln mit Zelluloid oder dergl.** Die Vorrichtung besteht im wesentlichen aus der quer geteilten Büchse a, b, dem Unterstempel c und dem Oberstempel d. Dicht unterhalb des unteren Büchsenteiles b und zwar zwischen letzterem und der Hülse g liegt der Zelluloidstreifen e, der etwa von einer Rolle abgewickelt und abgeschnitten worden ist. Die mit Zelluloid zu überziehende Korkscheibe f wird auf den Unterstempel c aufgelegt, worauf der letztere aufwärts bewegt wird. Infolgedessen nimmt die Korkscheibe das vorher von der Rolle abgeschnittene Zelluloidblättchen mit, und Korkscheibe sowie Zelluloidblättchen werden bis in den Oberteil a der zweiteiligen Büchse a, b hineingepreßt. Hierbei werden die überstehenden Ränder des Zelluloidblättchens um den Rand der Korkscheibe herumgebogen. Alsdann wird der Unterteil b zusammen mit dem Unterstempel c und der Büchse g abwärts bewegt, worauf die metallene Verschlußkapsel h auf den Unterteil b der geöffneten Büchse aufgelegt wird. Nunmehr geht der Büchsenunterteil b mit dem Stempel c und der Hülse g wieder nach oben, wodurch die zweiteilige Büchse wieder geschlossen wird. Hierauf endlich wird der Oberstempel d abwärts bewegt und preßt die Korkscheibe mit dem Zelluloidblättchen nach unten in die Verschlußkapsel b hinein. Dabei stoßen die unteren freien Ränder des Zelluloidblättchens e auf die Innenwandung der Metallkapsel und legen sich, indem sie dieser Wandung folgen, allseitig um die Korkscheibe herum. Auf diese Weise werden die Ränder des Zelluloidblättchens zwischen der Kapsel und der Korkscheibe fest eingeklemmt, so daß das Zelluloid vollständig straff und ohne Falten auf der Korkscheibe festliegt. H.



D. R.-Patent Nr. 280216 vom 28. VIII. 1912. Julius Stockhausen in Crefeld. **Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Gelatine, Kasein und ähnlichen plastischen Massen.** Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Gelatine, Kasein und ähnlichen plastischen Massen, bei welchem die geformten Gegenstände eingewickelt und erhitzt werden. Gemäß der Erfindung wird zum Einwickeln feuchtes Papier verwendet. Die plastische Masse wird auf einem Walzwerk, wie es in der Gummiverarbeitung gebraucht wird, mit den erforderlichen Chemikalien, Asbest, Talkum, Kreide usw. gemischt und auf Kalandern in Platten ausgezogen, welche man dann entsprechend zusammenfügt. Man kann auch die plastische Masse im Kalander oder in Gewebe pressen, um die Festigkeit des Endergebnisses zu erhöhen. Die geformten Gegenstände werden eine bestimmte Zeitlang erhitzt, worauf sie im fertigen Zustande aus der Wicklung entfernt werden. H.

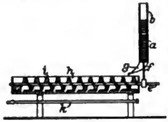
Britisches Patent Nr. 6378 vom Jahre 1913. **Maschine zum Ausschneiden von Kautschukscheiben,** Charles Anthony in Twickenham (Middlesex). Während des Ausschneidens wird Naßdampf auf das Messer, das Material oder beides geleitet. Der Dampf wird durch biegsame Leitung in das Innere eines Kolbens a zugeführt, der am unteren Ende das Messer b trägt. Dicht am Messer ist entweder ein ringförmiger Spalt vorgesehen, aus dem der Dampf gegen das Messer strömt, oder eine Anzahl feiner Düsen, die gegen das Messer gerichtet sind. Ein Druckstück c, das ebenfalls am Kolben a angeordnet ist und unter der Wirkung einer Feder steht, hält die Kautschukplatte während des Ausschneidens fest. Zweckmäßig erhält der Kolben a während der Abwärtsbewegung eine geringe Drehung. Das Druckstück c kann auch völlig unabhängig vom Kolben a sein. H.



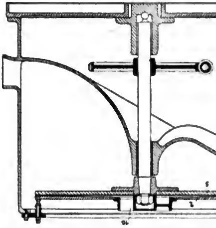
Britisches Patent Nr. 11066 vom Jahre 1913. **Flicken für Kautschukgegenstände und Verfahren zu seiner Herstellung.** Joseph George Moomy in Erie (Pennsylvania). Der Flicken besteht aus einer Schicht vulkanisierten Kautschuks, die mit einer dünnen aus Rohkautschuk zusammenvulkanisiert ist, letzterer ist durch glattes Gewebe, zweckmäßig satinierter Musselin, bedeckt. Damit der Flicken sich möglichst der Oberfläche des auszubessernden Gegenstandes anpaßt, ist die Kautschukschicht in der Mitte wesentlich dicker als an den Rändern, wo sie scharf zugespitzt ist. Dies wird dadurch erreicht, daß die fragliche Schicht aus zwei Kautschuklagen gebildet wird, von denen die äußere dicker aber kleiner ist als die dünne innere. Auf letztere folgt sodann eine dünne Platte Rohkautschuk, dem kein Schwefel beigemischt ist und endlich die Gewebelage. Zur Vulkanisation wird das Ganze auf

Trommeln gelegt und durch den Einwickelstoff derart gegen die Trommel gepreßt, daß die beiden Kautschuklagen die erwähnte Gestalt erhalten. Bei der Vulkanisation verbindet sich der Rohkautschuk fest mit der geschwefelten Masse. Da die untere Schicht der Rohkautschukplatte durch das Gewebe geschützt ist, soll sie ihre Klebrigkeit völlig behalten, so daß das Einstreichen dieser Lage mit Kautschuklösung oder Benzin nicht erforderlich ist. H.

Britisches Patent Nr. 7223 vom Jahre 1913. (Amerikanisches Patent Nr. 1093523). Selbsttätige Zuführungsvorrichtung für Pressen, Stanzen und dergleichen für Kunststoffe. Dr. A. Barteis und O. Miech in Harburg an der Elbe. Die Messewerkstücke a werden von einem Magazin b einzeln in einen Trog h befördert, in dem eine Schnecke i umläuft. Diese bringt die Stücke zum entgegengesetzten Trogende, das sich in der Nähe der zu bedienenden Arbeitsmaschine befindet. Der Trog h ist mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit gefüllt, die mittels eines Gasbrenners k auf die zur Verarbeitung der betreffenden Masse erforderlichen Temperatur erhitzt wird. Die Werkstücke gelangen somit in bearbeitungsfähigem Zustande zur Arbeitsmaschine. Zur Entnahme der einzelnen Werkstücke aus dem Magazin b dient ein Arm f auf der Achse e der Schnecke i, der durch einen Schlitz im Boden des Magazins greift und die Stücke in eine Bahn g schiebt. H.

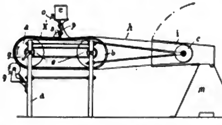


Britisches Patent Nr. 9968 vom Jahre 1913. Zuführungsvorrichtung für Maschinen zur Gewinnung von Kautschuk aus Pflanzenteilen. Samuel Goldreich in London. Die Maschine besteht aus einem Gehäuse 1, in welchem eine Mahlscheibe 5 dicht an einer festen Scheibe 2 vorbeiläuft, die federnd gelagert ist.



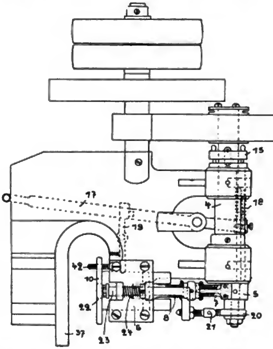
Zwischen beiden Scheiben wird das Material zerkleinert, wobei der Kautschuk freigelegt und zusammengeknetet wird. Die Pflanzenteile werden in der Mitte der Scheibe 2 durch eine Oeffnung 16 zugeführt, an die sich ein spiralförmiger Kanal anschließt. Die Höhe dieses Kanals nimmt allmählich ab, so daß der Kanal schließlich in die Arbeitsfläche der Scheibe 2 übergeht. H.

Britisches Patent Nr. 11424 vom Jahre 1913. Vorrichtung zum Räuchern von Kautschukmilch. José Santiego Cardwell-Quinn in Bello-Horisonte (Brasilien). Ein endloses Band h aus lackiertem oder mit Kautschuk überzogenem Gewebe ist über drei Rollen a, b, c geführt, von denen erstere in einem



Gestell d gelagert sind und durch Kurbel g und Kettentrieb s angetrieben werden. Die Rolle c befindet sich in dem Abzug i eines Ofens m, durch den der erforderliche Rauch erzeugt wird. Der Abzug ist an dem Ofen drehbar befestigt, so daß er in eine solche Lage gebracht werden kann, daß der Rauch nicht auf das Band h gelangt. Unterhalb des Bandes h ist um die Rolle a, b ein elastisches Band k aus vulkanisiertem Kautschuk angeordnet, das als nachgiebige Unterlage für das Band h dient. Die Kautschukmilch fließt aus dem Hahn o eines Behälters n aus und wird auf dem Bande h durch ein Streichmesser p gleichmäßig verteilt. Seitliche Führungsplatten s verhindern das Abfließen an den Rändern des Bandes h. Bei der Drehung der Rollen a, b wird das Band h durch den Abzug i hindurchgeführt, so daß der Kautschuk koaguliert. Auf die so gebildete Schicht wird, nachdem sie eine Druckrolle q passiert hat, welche die letzten Reste Flüssigkeit auspreßt, in der üblichen Weise eine neue Schicht aufgetragen. H.

Französisches Patent Nr. 465250. Jean Chazelle in Frankreich. Maschine zum Ausstanzen und Formen von Zelluloid. Während bei den üblichen Pressen zur Formung von Zelluloidgegenständen die Preßformen wagerecht gelagert sind, befinden sich die Formteile bei der vorliegenden Maschine mit ihren Preßflächen in lotrechten Ebenen, so daß der geformte Gegenstand und der entstandene Abfall beim Ausstoßen aus der Form zu Boden fällt und die Form somit für eine weitere Prägung bereit ist. Der

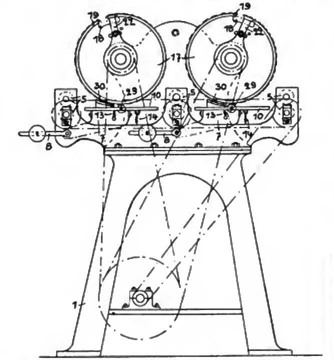


eine Formteil ist auf einem festen Widerleger 37 befestigt, dem gegenüber eine bewegliche Platte 10 vorgesehen ist, welche den zweiten Formteil trägt. Die Platte 10 sitzt an einem Schlitten 6, welcher von einem Exzenter 5 mittels verstellbarer Stangen 7, 8 verschoben wird. Die Auswerfvorrichtung, welche an der auf der Platte 10 befindlichen Form angeordnet ist, wird mittels einer Platte 22 bewegt, die durch eine Hubscheibe 20, Stift 21 und Stange 23 entgegen der Wirkung einer Feder 24 verschoben wird. Die Scheibe 20 und das Exzenter 5 sitzen auf einer Welle 4, die ein in beliebiger Weise angetriebenes Zahnrad 12 trägt. Dieses Rad wird mittels einer Kupplung 15 mit der Welle 4 gekuppelt, indem ein Einrückhebel 17 entsprechend gedreht wird. Eine Feder 18 hält die Kupplung in der ausgerückten Stellung, während ein Riegel 19 den Hebel 17 nach dem Einrücken sichert. Sobald sich die Platte 10 nach der Formung zurückbewegt, trifft eine an ihr vorgesehene einstellbare Schraube 42 auf den Riegel 19 und dreht diesen derart, daß der Hebel 17 freigegeben und von der Feder 18 in die Ausrückstellung gebracht wird, so daß die Maschine zum Stillstand kommt. H.

Französisches Patent Nr. 465 245. Emile Lepisse in Frankreich. Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus vulkanisiertem Kautschuk. Aus vulkanisiertem Kautschuk werden Stücke herausgeschnitten, die ungefähr der Gestalt des herzustellenden Gegenstandes entsprechen. Diese Stücke überzieht man auf allen Seiten mit einer verhältnismäßig dünnen Schicht unvulkanisierter Kautschukmasse, beispielsweise durch Tauchen in geschwefelte Kautschuklösung oder durch Aufbringen von Platten. Hierauf wird das Ganze in Formen vulkanisiert und erhält dabei seine genaue Form und Oberflächengestaltung. Wenn für einen Gegenstand ein einziges Stück Altkautschuk nicht genügt, dann ordnet man die erforderliche Anzahl solcher Stücke übereinander an, nachdem jedes völlig mit unvulkanisierter Masse überzogen ist. H.

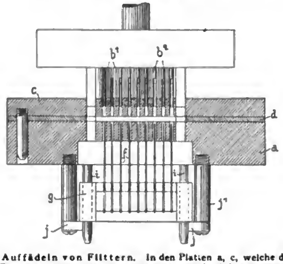
Französisches Patent Nr. 465274. Edmond-Jean-Eugène Luce in Frankreich. Maschine zum Ebenen und Glätten von Platten aus Galalith, Zelluloid oder ähnlichen Stoffen. Auf dem Gestell 1 sind in Lagern 3 drei Paare von Walzen 5 gelagert, von denen die untere durch eine Feder gegen die obere gedrückt wird, so daß sie je nach der Dicke der Platten nachgeben kann. Die Walzen werden alle derart angetrieben, daß

ein Materialstück von einem Ende der Maschine zum anderen befördert wird. Zwischen den Walzenpaaren sind zwei Tische 10 auf Trägern 7 angebracht, die durch Gewichtshebel 8 ständig nach oben gedrückt werden. Federn 14 wirken dieser Bewegung entgegen. Die Träger 7 sind als Schneiden ausgebildet, während die Tische an der Unterseite hierzu passende Einschnitte besitzen. Sie können sich demgemäß schräg einstellen; auf beiden Seiten der Träger 7 vorgesehene Federn 13 suchen indessen den Tisch wagerecht zu halten. Oberhalb der Tischfläche ist eine Führung 30 sowie eine Rolle 29 vorhanden. Ueber den Tischen sind Trommeln 17 gelagert, welche mit einer Bespannung aus Schmirgelleinen versehen sind. Um diese



gut anzubringen und zu spannen, ist ein Schlitz 18 ausgespart, in dem sich ein Arm 22 drehen kann. Nachdem das eine Ende des Schleifbandes am Teil 19 befestigt ist, wird das Band um die Trommel 17 herumgelegt und das freie Ende am Arm 22 befestigt. Mittels eines Exzenters wird sodann der Arm 22 gedreht und das Band dadurch gespannt. Die Werkstücke werden oberhalb des ersten Gewichtshebels 8 zwischen die Walzen 5 geschoben, von diesen zwischen Tisch 10 und der ersten Schleiftrommel 17 hindurchbefördert, wobei sie abgeschliffen werden, gelangen sodann zum zweiten Walzenpaar, das sie über den zweiten Tisch schiebt, wo sie durch die zweite Schleiftrommel bearbeitet werden und werden endlich vom letzten Walzenpaar aus der Maschine entfernt. Die zweite Trommel 17 ist zweckmäßig mit einem feineren Schleifbande versehen, so daß die Platten gut geglättet werden. H.

Französisches Patent Nr. 465 003. Emélie Choisy geb. Delayen in Frankreich. Maschine zum Ausstanzen



und Auffädeln von Flittern. In den Platten a, c, welche durch eine Platte d soweit voneinander getrennt sind, daß ein Materialstreifen hindurchgeführt werden kann, sind Führungen für die Stanzen b^1, b^2 vorgesehen, von denen erstere die Löcher in den Flittern und letztere die Flitter selbst ausstanzen. Unten an der Platte a sind zwei Bolzen j^1 angeschraubt, welche mittels Drehriegel j einen Nadelträger g halten, der durch vier Spindeln i genaue Führung erhält, so daß die an ihm befindlichen Nadeln f in die Führungslöcher der Platte a hineinragen. Die ausgestanzten Flitter werden somit von den Nadeln f aufgefangen und sammeln sich auf ihnen an. Die Nadeln sind mit Fäden versehen, auf welche die aufgereihten Flitter gelangen, sobald die Nadeln aus ihrem Träger herausgenommen werden. H.

Technische Notizen.

Die Sicherheitstechnik in der Kunststoff-Industrie. Von Ingenieur Thimm, Berlin-Tegel. Die stetige Zunahme, welche die Verwendung feuergefährlicher, d. h. leicht entzündlicher und explosibler Flüssigkeiten, wie es besonders die flüssigen Kohlenwasserstoffe sind, in zahlreichen Gewerbe- und Maschinenbetrieben gefunden hat, ließ die Praxis mit den alten behördlichen Sicherheitsvorschriften nicht mehr auskommen. Denn diese Sicherheitsvorschriften waren gemäß dem früheren Stande der Sicherheitstechnik leider nur Beschränkungsvorschriften, sowohl hinsichtlich des Umfanges, indem die feuergefährlichen Flüssigkeiten an den einzelnen Orten zugelassen waren, als auch hinsichtlich der Gefahrenmomente selbst, da trotz Anwendung der Sicherheitsvorschriften die Gefahren an sich bei den Betrieben bestehen blieben. Dem jahrelangen Arbeiten der Martini & Hüneke Maschinenbau-A.-G.-Berlin ist es gelungen, ein Verfahren auszubilden, welches alle Gefahren von Grund auf beseitigt. Die flüssigen Brennstoffe werden bekanntlich erst dadurch gefährlich, daß ihre stets sich bildenden Dämpfe mit dem Sauerstoffe der Luft eine knallgasartige Verbindung eingehen. Sie reichern das durch die Flüssigkeitsentnahme frei werdende, mit atmosphärischer Luft sich wieder anfüllende Behälterinnere mit ihren Dämpfen in explosionsfähigem Mischungsverhältnis an, so daß die geringste Entzündungsursache jeden Augenblick eine Katastrophe herbeizuführen vermag. Und diese Entzündungsursache braucht nicht einmal von außen heranzutreten, sondern kann ihr Entstehen auch katalytischen Einwirkungen oder elektrischen Entladungen der durch Reibung leicht elektrisierbaren Flüssigkeiten verdanken.

Zur Gefahrenbeseitigung muß daher vor allem der eine Verbrennung, also auch eine Explosion erst möglich machende freie Sauerstoff der atmosphärischen Luft von dem Behälterinnern ausgeschlossen werden. Nach dem patentierten System Martini & Hüneke wird das dadurch erreicht, daß die nichtoxydierenden Gase (Kohlensäure oder Stickstoff) an Stelle der atmosphärischen Luft, zwangsläufig unter einem leichten Ueberdruck der zu schützenden Anlage zugeführt werden. Ummantelte Apparaturen, Hähne usw., sowie ummantelte Rohrleitungen, sogenannte Patent-Marthün-Rohre, deren Mantelinneres mit dem Innern des Behälters in Verbindung steht und folglich Schutzgas von demselben Drucke enthält, verhindern dabei im Bruch- oder Brandfalle ein Austreten der gelagerten Flüssigkeit an der defekten Stelle und sichern gleichzeitig eine selbsttätige Dichtigkeitskontrolle, indem jede gefahrdrohende Undichtigkeit an der Apparatur abgelesen werden kann. Der Bezug dieser Schutzgase erfolgt im allgemeinen in Gasflaschen, in welchen die Kohlensäure verflüssigt, also bei normaler Temperatur unter einem Druck von ca. 70 Atm., der Stickstoff unter dem bedeutend höheren Druck von ca. 170 Atm. aufgespeichert ist. Er stellt sich so billig, daß die dadurch entstehenden Unkosten im Verhältnis zu den Werten der feuergefährlichen Flüssigkeiten überhaupt nicht ins Gewicht fallen. Immerhin können die Kosten bei größeren Lagerungen naturgemäß absolut eine solche Höhe erreichen, daß es zweckmäßig erscheint, der Frage näher zu treten, durch eigene Herstellung der Schutzgase Gewinne zu erzielen, welche die Wirtschaftlichkeit des Betriebes feuergefährlicher Flüssigkeiten noch weiter erhöhen, besonders auch im Hinblick auf die Frachtkosten für Hin- und Hertransport und auf die Handhebung der schweren Gasflaschen. Die Martini & Hüneke Maschinenbau-Aktien-Gesellschaft sah sich also bald vor die Aufgabe gestellt, eine Anlage zu schaffen, mittels welcher die einzelnen Betriebe sich das für ihre feuergefährlichen Flüssigkeiten erforderliche Schutzgas billig selbst herstellen können.

Die bisher in der Industrie üblichen Verfahren zur technischen Herstellung von Kohlensäure und Stickstoff konnten nun aber für die Schaffung einer eigenen billigen Gasquelle nicht verwertet werden, weil sie einerseits einen zu komplizierten und zu umfangreichen Apparat mit zahlreicher Bedienung erforderlich machen, andererseits Nebenprodukte gewinnen lassen, deren Verwertung hier meist außerhalb des Geschäftsbereiches liegen würde.

Gemäß dieser Erkenntnis suchte und fanden nun Martini und Hüneke einen ganz neuen Weg zur billigen Herstellung eines brauchbaren Schutzgases, welches bis auf geringe Spuren sowohl von Sauerstoff, wie von brennbaren Gasen frei ist. Man strebte also danach, einen Generator zu schaffen, welcher mit absoluter Sicherheit nur ein Gas erzeugt, das weder Sauerstoff noch brennbare Gase in einer den Schutz der feuergefährlichen Flüssigkeiten beeinträchtigenden Menge enthielt. Unter genau regulierbarer Zuführung von komprimierter Luft und einem gleichmäßigen Flüssigkeitsstrahle wurde

eine Vergasung brennbarer Flüssigkeit hergestellt, und die Verbrennung dieses Brennstoffgemisches in einer geschlossenen und empfindlichen Düse vorgenommen, welcher ein Thermostat vorgeschaltet war. Dieses Thermostat beeinflußt nun die Verbrennung des Brennstoffes in der Weise, daß ein Sauerstoffgehalt von 1,5 Proz. in dem gewonnenen Schutzgas nicht überschritten werden kann, weil vor der Ueberschreitung eine Selbsthemmung des Generators eintritt. Die so gewonnenen, zwangläufig sauerstoffarmen Gase werden nun unter Ausnutzung ihrer Verbrennungswärme auf 8—9 Atm. verdichtet, in zwei Skrubbern gekühlt und gereinigt und dann in Hochdruckbehälter aufgespeichert, dem sie mittels Präzisions-Reduzierventil in der für den Betrieb gewünschten Spannung zu entnehmen sind. Die Gase setzen sich aus ca. 86 Proz. Stickstoff, ca. 12 Proz. Kohlensäure und den Spuren von Kohlenoxyd und Sauerstoff zusammen und stellen sich damit als ein wirklich brauchbares Schutzgas zur Verhütung von Entzündungen und Explosionen feuergefährlicher Flüssigkeiten dar, welches von seiner Quelle direkt der zu schützenden Anlage zugeführt werden kann. Die Materialherstellung eines cbm solchen Schutzgases erfordert an Kosten nur 4—5 Pfg. Die Größe der Gasquelle ist durch die Technik nicht begrenzt, zumal die Möglichkeit der Nebeneinanderschaltung mehrerer, in sich völlig geschlossener Aggregate, die gemeinsam oder einzeln arbeiten können, die von der Industrie geforderte Anpassungsfähigkeit ebenso gewährleistet, wie den nötigen Spielraum.

Das billige Schutzgas dieser Quelle dient nun in der Kunststoffindustrie nicht nur zur Sicherung der Lagerung der feuergefährlichen flüssigen Rohmaterialien, wie Aether, Alkohol, Benzin usw., sondern eignet sich auch insbesondere zur Sicherstellung der Fabrikationsgefäße dieser Industrie. Ueber diese Sicherstellung gegen Brand und Explosion selbst durch katalytische Einwirkungen und elektrische Selbstentzündungen hinaus ermöglicht aber überhaupt erst die Verwendung gefahrlos zu sättigenden Schutzgases, die Zwischenprodukte, Mischungen u. dergl. in größeren Mengen in einzelnen Kesseln zu lagern, ohne Gefahr zu laufen, daß sie — wie beim Zutritt atmosphärischer Luft verdicken. Die weitere Möglichkeit, die flüssigen, feuergefährlichen Rohmaterialien aus ihren gesicherten Lagerungen und bruchsicheren Leitungen direkt den, eventuell in oberen Stockwerken gelegenen Fabrikationsgefäßen zuführen zu können, beeinflußt sodann durch den Fortfall jeglicher Verschüttungs- und Verdampfungsverluste äußerst günstig die Wirtschaftlichkeit des Betriebes, welche sich unter Umständen durch gleichfalls patentierte Gaswiedergewinnungsanlagen, die das einmal eingeführte und gesättigte Schutzgas immer im Lagerungs- und Fabrikationssystem kreisen lassen, noch wesentlich steigern lassen.

In welchem Maße die vollkommene Sicherung des Betriebes feuergefährlicher Flüssigkeiten durch dieses System von den Behörden anerkannt worden ist, zeigt am besten der kürzlich fertiggestellte Osthafen Berlins, in welchem 1000000 Liter solcher Flüssigkeiten ohne jede Schutzzone inmitten einer der regsten Verkehrsplätze dicht neben den Wohnstraßen und einem Bahnhofe der Hoch- und Untergrundbahn nach dem System Martini & Hüneke gelagert worden sind.

Der Erfinder des Zelluloids. Auf die von C. Schüppheus verfochtene Ansicht, nicht Hyatt, sondern Daniel Spill in London sei der wahre Erfinder des Zelluloids (Kunststoffe 1914, S. 277) erwidert Professor C. F. Chandler (nach „Journal of the Chemical Industry" vom 15. Juli 1914) folgendes: Ich habe mich seit etwa dem Jahre 1851 mit Pyroxylin beschäftigt, fertigte als 14 jähriger junger Mann versuchsweise Schießbaumwolle an, stellte 1857 lösliches Pyroxylin und Kollodium für photographische Zwecke her und hatte in vergangenen Zeiten mehrfach Gelegenheit und Veranlassung, mich mit der Geschichte der plastischen Pyroxyline zu beschäftigen als Gutachter in dem Streit über den Kodakfilm. Auch im Patentstreit Daniel Spill gegen Celluloid Manufacturing Comp. im Jahre 1881 wurde ich herangezogen als Sachverständiger und Zeuge.

Die Frage: „Wer ist Erfinder des Zelluloids" darf nicht durch persönliche Anschauungen und Meinungen, sondern muß durch Tatsachen entschieden werden. In Thorpes Dictionary, 2. Auflage steht wörtlich: „Die Substanz wurde zuerst von Daniel Spill in Hackney, England, hergestellt und kam unter dem Namen Xylonite in den Handel." Ferner „Spill's Verfahren zur Umwandlung der Zellulose wurde mehr als 40 Jahre lang ausgeübt." In der 1. Auflage von Thorpes Dictionary wird als erster Darsteller von Zelluloid Hyatt angeführt. Dr. Schüpphaus scheint sich im Gebrauch des Wortes Zelluloid zu irren. Er begreift darunter alle plastischen Massen, welche nicht nur Pyroxylin und Kampfer, sondern auch verschiedene andere Stoffe enthalten, wie z. B. tierische und pflanzliche Oele, Gummen, Harze usw., Massen, wie sie Parkes vor 1855 und später sein Mündel Spill herstellte, welches sich mit Parkes 1864 zur Parkesene Co. vergesellschaftete Sie nannten ihr Fabrikat nicht „Zelluloid", und man kann nach Chandler keine Tatsachen dafür erbringen, daß Parkes-Spill vor Hyatt Zelluloid angefertigt haben. Jemand, welcher das Verfahren bei Hyatt kennen lernte, trat später bei Spill in Dienste.

Chandler weist weiter darauf hin, daß die Bedingungen, unter denen Patente in den Vereinigten Staaten damals erteilt wurden, von denjenigen in England verschieden waren. In den Vereinigten Staaten konnte ein Patent nur an den ersten bezw. Originalerfinder gegeben werden. Wurde trotzdem an einen nicht Urerfinder ein Patent erteilt, so wurde dieses nichtig erklärt, wenn der Nachweis geführt wurde, daß der Patentinhaber nicht der eigentliche Erfinder sei. Am 23. März 1876 wurde Daniel Spills Bill of Complaint (Rechtsklage) gegen die Celluloid Manufacturing Comp. eidlich erhärtet und im Circuit Court (Gerichtshof) der Vereinigten Staaten eingetragen. Spill vertrat persönlich seine Sache, nahm die besten Patentanwälte, legte selbst Zeugnis ab, brachte andere Aussagen vor, ließ in London Zeugen kommissarisch vernehmen und prozessierte 8½ Jahre lang, um nachzuweisen, daß die Celluloid Comp seine Patentrechte verletzt habe. Doch vergeblich. Auf Grund aller seiner Patente und derjenigen von Perkes konnte er nur zwei Tatsachen beweisen: 1. Die Verwendung von Kampfer und Alkohol als Lösungsmittel nach Patent Nr. 97454 vom Jahre 1869 und 2. das Verfahren zum Bleichen von Pyroxylin nach Patent Nr. 101175 vom Jahre 1870. Die Sache wurde vor Richter Blatchford verhandelt, einem sehr bekannten Richter in den Vereinigten Staaten, welcher besonders in der Patentgesetzgebung vorzüglich Bescheid wußte. Er entschied zunächst am 25. Mai 1880 dahin, daß die Celluloid Comp. mit Unrecht behaupte, Spill sei nicht der erste, welcher Kampfer und Alkohol als Lösungsmittel für Pyroxylin benutzt habe und daß Spill nicht zuerst ein Verfahren zum Bleichen von Pyroxylin ausgeübt habe. Diese beiden Patente Spills erklärte Richter Blatchford deshalb für gültig und sprach Spill Entschädigungen zu. Diese Entscheidung wurde jedoch unwirksam gemacht, denn als die Celluloid Comp. die Fabrikation fortsetzte und Spills Anwalt die Bestrafung der Company wegen Patentverletzung beantragte, wies die Celluloid-Comp. nach, daß schon vorher gebleichtes Pyroxylin auf dem Markt war, und daß sie Methylalkohol an Stelle von Aethylalkohol benutzt habe. Der Gerichtshof sah dies als rechtsgültigen Einwand an und sprach die Company frei von einer Patentverletzung, wenn sie die Fabrikation weiter ausübt. Doch der Prozeß ging weiter, die Anwälte berechneten die an Spill zu zahlenden Entschädigungssummen auf 276667,66 Dollar für das Alkoholkampferpatent und auf 504306,25 Dollar für das Pyroxylinbleichpatent. Die Beweisaufnahme wurde fortgesetzt weitere Beweismittel von beiden Seiten angeboten. Am 21. August 1884 fällte Richter Blatchford das Endurteil. Er nahm sein erstes Urteil gegen die Celluloid Comp. zurück und entschied auf Grund von Zeugenaussagen und vorgelegten Dokumenten, daß Spills Patent Nr. 97454 vom Jahre 1869 ungültig sei, insofern darin die Verwendung von Kampfer und Alkohol als Lösungsmittel für Pyroxylin beansprucht werde, da diese Erfindung von Parkes gemacht worden sei. Ferner entschied Richter Blatchford, daß auch Spills Patent Nr. 101175 vom Jahre 1870 ungültig sei, insofern darin Bleichung von Pyroxylin beansprucht werde, da dies keine patentierbare Erfindung sei.

Sicher haben andere Forscher Versuche angestellt, um mit Hilfe von Pyroxylin vor der Erfindung des Zelluloids durch Hyatt plastische Massen herzustellen, so vor allem Alexander Parkes und Daniel Spill. Doch keiner ermittelte die charakteristischen Grundlagen der Methode Hyatte zur Zelluloiddarstellung. Die Patente von Parkes kennzeichnen sich durch folgende Hauptpunkte: 1. Herstellung von Lösungen mittels verschiedener Lösungsmittel, Zusatz von Zinkchlorid oder wolframsaurem Natrium oder Gelatine, in Essigsäure gelöst, um das Material möglichst unentflammbar zu machen. 2. Darstellung von Streifen durch Ausgießen der Lösung auf Glas und Verdampfen des Lösungsmittels. 3. Entwässerung von Holzgeist oder Naphtha als Lösungsmittel durch Destillation über Chlorkalzium. 4. Zusatz von Rizinus- und Baumwollsamenöl, Gummen oder Harzen oder von mit Chlorschwefel vorbehandelten Oelen als Lösungsmittel. 5. Anwendung von Nitroglyzerin oder von Eisessig oder von Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel.

Parkes empfiehlt ferner in einem seiner Patente, das Lösungsmittel aus der Pyroxylinlösung durch Zugabe von Wasser, Mineralnaphtha oder dergl. zu entfernen, gibt in einem anderen Patente Gemische an, welche als Lacke benutzt werden sollen. In allen diesen Patenten Parkes ist nichts enthalten, was die Erfindung Hyatts beeinträchtigen könnte.

Das Patent Nr. 2666 vom Jahre 1867 für Daniel Spill betrifft Ersatzstoffe für entwässerten Alkohol oder Holzgeist als Lösungsmittel für Pyroxylin, ferner Fisch- und Pflanzenöle, ätherische Oele, Harze, Gummen, Terpentinöl, Fette, Leichtöle und Naphtha aus Kohlen- und Mineralnaphtha. Als Beispiele für geeignete Lösungsmittelgemische werden angeführt: 80 Proz. Alkohol und 20 Proz. Harz, oder 60 Proz. Alkohol, 3 Proz. Rizinusöl, 1 Proz. Lavendelöl, 2 Proz. Harz und 34 Proz. Benzol oder Kohlennaphtha. Im Patent Nr. 3984 vom Jahre 1868 für Daniel Spill zur Produktion von Xyloidinverbindungen lauten die Ansprüche auf Verwendung von nichtflüchtigen Lösungsmitteln, so z. B. Tier-, Fisch-, Pflanzen- oder Mineralölen, Mineralteer, Schmalzöl, Lebertran, Kampferöl oder flüssiger Kampfer, Leinöl oder schwere Teeröle oder Gemische dieser Stoffe. Ferner werden nachstehende Zusätze empfohlen: Paraffin, Kampfer, Harze, Fett, Wachs, Kautschuk, Guttapercha oder Balata oder Gemische dieser Substanzen. Beispiel: 20 Gewichtsteile Kampfer, Kampferöl oder flüssiger Kampfer, 40 Gewichtsteile Oel, z. B. Rizinus- oder Leinöl an sich oder nach dem Oxydieren bezw. Kochen, 40 Gewichtsteile Xyloidin. Der Anspruch dieses Patentes bezieht sich auf die Darstellung von Xyloidinverbindungen mittels nichtflüchtiger Lösungsmittel. Gleiche Ansprüche finden sich auch in den amerik. Patenten Nr. 91377 und 91378 vom Jahre 1869 für Daniel Spill.

Ferner wurde Spill das engl. Patent Nr. 3102 vom Jahre 1869 erteilt, welches gleichlautend mit dem amerik. Patent Nr. 97454 vom selben Jahre ist. Darin werden eine große Anzahl Lösungsmittel an-

geführt, welche zumeist schon in seinen früheren Patenten sich finden und hier in acht Paragraphen zusammengefaßt werden. Als einziges Beispiel der in diesem Patente geschützten Erfindung findet sich folgendes Gemisch: Xyloidine 27 Gewichtsteile, Rizinusöl 27 Gewichtsteile, Kampfer 6 Gewichtsteile und Lösungsmittel verschiedenster Art 40 Gewichtsteile.

Spills Patent Nr. 180 vom Jahre 1870 betrifft Bleichen von Xyloidine, die Patente Nr. 787 (englisch) und Nr. 101 175 (V. St. A.) vom Jahre 1870 beziehen sich auf Verwendung von Verdampf- und Eindampfvorrichtungen, um die Lösungsmittel zu entfernen und die flüssigen Massen konsistenter zu machen, sowie auf Wiedergewinnung der Lösungsmittel.

Alle diese Erfindungen liefern ein gutes Bild von den gemachten Anstrengungen, ein brauchbares plastisches Produkt aus Pyroxylin herzustellen, ehe Hyatts Erfindung des Zelluloids patentiert wurde. Dies geschah durch Patent vom 12. Juli 1870, welches in klarer Fassung die Natur seiner Erfindung ausspricht. Die Ansprüche sind folgende: 1. Mahlen von Pyroxylin zu einem Pulp, wie beschrieben. 2. Verwendung von fein verteiltem Kampferharz, gemischt mit dem Pyroxylinpulp, Herstellung einer Lösung aus diesem Gemisch durch Benutzung von Wärme, wie beschrieben. 3. In Verbindung mit dem Gebrauch von Kampferharz die Anwendung von Druck und Belassung des Druckes bis die Form und ihr Inhalt abgekühlt ist, wie beschrieben.

Was die Ansicht anlangt, Daniel Spill sei der Erfinder des Zelluloids, so ist es sehr bezeichnend, daß Spill erst am 11. Mai 1875 ein engl. Patent Nr. 1739 für Herstellung und Anwendung von Xyloidin erhielt. Der Wortlaut dieses Patentes läßt keinerlei Beziehungen zu dem als Zelluloid benannten Material erkennen. Im Gegenteil empfiehlt darin Spill folgendes Gemisch als geeignetes Lösungsmittel für Schießbaumwolle oder Xyloidin: 250 Gewichtsteile Alkohol, 150 Gewichtsteile Aether, 10 Gewichtsteile Nitrobenzol, 33 Gewichtsteile Kampfer oder Kampferöl, 250 Gewichtsteile Kohlenwasserstoffe, Siedepunkt zwischen 220 und 400° F, aus Kohle, Schieferkohle oder anderen bituminösen Stoffen gewonnen. Auch folgendes Lösungsmittel sei verwendbar: 400 Teile Alkohol, 200 Teile Kohlenwasserstoffe obiger Art, 33 Teile Kampfer oder Kampferöl.

Dieses Patent wurde von Spill fast fünf Jahre nach dem Zelluloidpatent Hyatts genommen. Allerdings wurden darin kleine Mengen Kampfer neben großen Mengen anderer, flüchtiger oder nichtflüchtiger Lösungsmittel als Zusatz mit genannt, doch Spill führt diesen Stoff als solchen oder als Kampferöl an, ihn als ein Ersatzmittel betrachtend. Der Kampfer bezw. das Kampferöl waren sicher für Spill nur Zusätze, um möglichst flüssige Lösungen des Pyroxylins zu erhalten. Im Verfahren Hyatts zur Darstellung von Zelluloid ist jedoch Kampferöl kein Ersatz für Kampfer, man ist nicht imstande, nach irgend einem in den Patenten von Spill und Parkes oder deren Vorgängern angegebenen Verfahren wirklich Zelluloid zu fabrizieren. Diese Tatsachen haben auch die Bundesrichter des amerikanischen Gerichtshofes seinerzeit gewürdigt und danach ihr Urteil gefällt. (nach „Celluloid-Ind.")

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12o. F. 37 908. Verfahren zur Darstellung von Amylacetat. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brünning, Höchst a. M. 24. XII. 13.

30 i. G. 41 278. Desinfektions- und Konservierungsmittel. — Grubenholzimprägnierung G. m. b. H., Berlin. 13. III. 14.

23a. H. 64 577. Verfahren zur Herstellung von Harzleim aus unverseifbaren Kautschukharzen und Kolophonium oder anderen verseifbaren Harzarten. — Dr. Ing. Emil Heuser, Darmstadt, und Gunnar Hoedacker, Hovinmaa, Finnland. 8. XII. 13.

39 b. C. 24 612. Verfahren zur Herstellung einer auf Hornersatz, Films, Kunstfäden, Lacke u. dgl. verarbeitbaren plastischen Masse. — Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 3. VII. 13.

12 o. F. 33 670. Verfahren zur Darstellung von Erythren, seinen Homologen und Analogen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rhein. 2. I. 12.

12 o. F. 36 918. Verfahren zur Gewinnung von Aceton und Alkohol durch Vergärung von Zucker und zuckerhaltigen Materialien. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. 18. VII. 13.

39 b. C. 23 527. Verfahren zur Herstellung von plastischen oder hartkautschukartigen Massen. — Chemische Werke vorm. Dr. Heinr. Byk, Lehnitz b. Berlin. 12. VI. 13.

39 b. L. 36 159. Verfahren zur Herstellung von plastischen und elastischen Massen, die auf künstliche Fäden und Gespinste, künstliches Haar, Films, Ueberzüge jeder Art, Lacke, Firnisse und Anstriche, Appretur- und Schlichtmassen, Druckmassen, Kitte, Klebmittel u. dgl. verarbeitbar sind. — Dr. Leon Lilienfeld, Wien. 16. III. 12.

22 h. S. 42 073. Verfahren zur Herstellung von Acetylcelluloselacken. — Société Anonyme par Actions „La Solvéa", Levallois-Perret, Frankreich. 27. IV. 14.

29 b. G. 39 779. Verfahren zur Herstellung von Zellstoffgebilden durch Fällen von kupferoxydammoniakalischen Zellstofflösungen. — Glanzfäden-Akt.-Ges. Berlin. 16. VIII. 13.

39 b. V. 11 214. Verfahren zur Herstellung niedrig schmelzender Massen oder Filme aus in der Wärme nicht schmelzbaren Zelluloseacetaten. — Verein für chemische Industrie, Frankfurt a. M. 6. XI. 12.

38 h. B. 75 540. Feuersichermachen von Holz, Textilmaterialien und Papier mit Ammonsulfat und Magnesiumsulfat. — Bauholzkonservierung, G. m. b. H. in Berlin. 14. I. 14.

38 h. St. 19 650. Unentflammbarmachen von Holz etc. — D. Steinhare in Charlottenburg. 25. III. 14.

81. H. 64 056. Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Kunstleder; Zus. z. Pat. 250 029. — Fritz Haße, Dresden. 20. X. 13.

8 i. M. 51 402. Verfahren zur Herstellung von unbrennbarem Linoleum, Linkruste und ähnlichen Stoffen; Zus. z. Pat. 262 407. — Dr.-Ing. Alfred Maschka, Brüssel. 8. V. 13.

29b. V. 12 387. Spinnbad zur Herstellung von Kunstfäden aus Viskose. — Thomas Hermanus Verhave, Amsterdam. 28. II. 14.

12o. A. 25 155. Verfahren zur Herstellung löslicher oder gelöster Zelluloseabkömmlinge. — Dr. Rudolf Adler, Amsterdam. 27. XII. 13.

12q. V. 72 953. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. — Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 26. VI. 13.

39b. M. 51 952. Verfahren zum Wiedergewinnen von Zelluloid aus Zelluloidabfällen. — Dr. Richard Müller u. Deutsche Zelluloid-Fabrik, Eilenburg. 2. VII. 13.

39b. P. 30 665. Verfahren zur Herstellung luftbeständiger geruchloser Massen aus Phenolen und Formaldehyd im regelmäßigen Betriebe; Zus. z. Anm. P. 27 980. — Dr. Fritz Pollak, Berlin. 16. X. 12.

Erteilungen:

39a. 280 105. Verfahren zum Kühlen von Gelatine oder ähnlichen Stoffen. — Maurice Kind, Camden, V. St. A. 17. X. 12.

39a. 280 196. Vorrichtung zum Einfassen der Korkscheiben von Flaschenverschlußkapseln mit Zelluloid o. dgl. — Georg West, Cöln-Sülz. 1. VI. 12.

39a. 280 216. Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Gelatine, Kasein und ähnlichen plastischen Massen. — Julius Stockhausen, Crefeld. 28. VIII. 12.

39b. 280 111. Verfahren zur Herstellung von Kunstschwamm. — Phillipp Röder-Bruno Raabe Akt.-Ges., Wien. 11. X. 13. (Oesterreich 20. X. 12. für den Anspruch 1.)

39b. 280 144. Verfahren zur Herstellung elastischer und plastischer Massen aus Glyceringelatine. — Julius Stockhausen, Crefeld. 21. XII. 12.

39b. 280 197. Verfahren zur Behandlung von synthetischen, durch Polymerisation von Butadien und seinen Homologen erhältlichen kautschukartigen Substanzen. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 16. IV. 13.

39b. 280 198. Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichen oder künstlichen Kautschukarten. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. 1. I. 14.

39b. 280 317. Verfahren zur Beschleunigung des Austrocknens von geformten Holzstoffmassen. — Bohumil Jirotka, Berlin. 21. XI. 13.

12o. 280 595. Verfahren zur Darstellung harzartiger Produkte. — Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 25. I. 13.

12o. 280 596. Verfahren zur Darstellung von Isopren. — Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 28. V. 11.

39a. 280 751. Mischmaschine, insbesondere für Gummi; Zus. z. Pat. 279 649. — Fritz Kempfer, Stuttgart. 27. I. 14.

39b. 280 848. Verfahren zur Abscheidung des Kautschuks, der Guttapercha oder Balata u. dgl. aus den diese Gummiarten führenden Milchsäften; Zus. z. Pat. 259 293. — Dr. Heinrich Colloseus, Berlin. 13. XI. 13.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

15. Dezember 1914 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 20.-, Ausl. M. 22.-, einz. Hefte 90 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. □ Zusend. f. d. Redakt. an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bez. sow. für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW 2, Paul Heyse-Str. 26. | 4. Jahrg. Nr. 23/24

Die Herstellung von Schuhabsätzen aus Kunstmassen.

Nach der Patentliteratur von Dr. Marschalk in Berlin.

Die Verwendung von Lederflecken als Material für Schuh- und Stiefelabsätze verbietet sich vielfach infolge des hohen Preises des Rohmaterials; man hat daher auch hier, wie auf so vielen anderen industriellen Gebieten, Umschau halten müssen nach geeigneten billigeren Ersatzstoffen. Ein Ueberblick über die in dieser Richtung gemachten wichtigeren Vorschläge soll nun versucht werden im folgenden zu geben.

Hermann Baumgarten in Wien schlägt in der Patentschrift 25334 Kl. 71 vor, in einen kleinen, aus beliebigem Material hergestellten Formkasten von annähernd der Form des später zu pressenden Absatzes um einen provisorischen Holzkern eine Preßmasse aus Holz- und Lederabfällen, sowie vegetabilischen Fasern aller Art, die durch Kautschuk, Guttapercha, Harz, Gummi, Leim, Asphalt oder ein beliebiges Gemisch dieser Bindemittel zusammengehalten werden, einzubringen. Nachdem die so geformte Masse etwas getrocknet und infolgedessen soweit geschwunden ist, daß sie sich von der Formwand leicht ablöst, wird sie aus der Form entfernt, der provisorische Kern aus der Masse herausgenommen und in das von ihm hinterlassene Loch der definitive Holzkern eingesetzt. Die noch ungepreßte Masse, die nur annähernd die Form des Absatzes besitzt, wird darauf in die Preßform gebracht, oben und unten ein Lederfleck aufgelegt und gehörig gepreßt, nach Entfernen aus der Form und weiterem Trocknen erfolgt ein nochmaliges stärkeres Pressen, worauf der Absatz mit dem oberen Lederfleck an der Sohle befestigt werden kann.

Nach Angaben Hugo Mittlers in Wien (vergl. D. R.-Patent 50753 Kl. 71) bestehen bei der Befestigung derartiger Absätze am Schuh gewisse Schwierigkeiten; gleichfalls Uebelstände sollen sich beim Anbringen von Absätzen, die aus Kunstleder, Pappe, mit Stoff überzogenem Holz gefertigt sind, ergeben. Alle diese Nachteile will der Erfinder vermeiden, indem er zur Herstellung von Schuhabsätzen flüssigen Holzzell-, Stroh- oder Papierstoff in geteilte Formgehäuse gießt, welche die mit Kanälen versehenen und mit Gewebe ausgekleideten Absatzformteile enthalten und in eine mit runden konischen Oeffnungen versehene Platte gesteckt werden, so daß man den flüssigen Stoff mittels eines mit doppeltem Boden und Auslaufröhrchen versehenen gelochten Kolbens von oben nach unten und mittels eines Druckstempels von unten nach oben zusammenpreßt, hierauf den so erhaltenen Absatz in glatte Formen gibt, in die Masse die zur Befestigung dienenden Metallstifte mit den Köpfen nach unten einsteckt, und diese mittels eines Preßstempels befestigt.

Eine Verbesserung der vielfach gebräuchlichen hölzernen Absätze für Schuhwerk will Albert Grünfeld in Berlin gemäß D. R.-Patent 184141 Kl. 71 schaffen. Das Neue dieser Erfindung besteht darin, daß der Absatz aus Holzbrettchen besteht, die mit gekreuzten Fasern aufeinandergeleimt und durch Dübel oder Schrauben gegen Verschiebung gesichert sind. Die Oberfläche eines solchen Absatzes kann in üblicher Weise gefärbt, gewachst, poliert oder emailliert werden. Derartige Absätze sollen leichter und wohlfeiler herzustellen sein und ferner können die der Abnutzung besonders ausgesetzten Teile leicht ausgewechselt werden.

Gemäß D. R.-Patent 185033 Kl. 39a (James Paul Crane in Chicago) sollen Schuhabsätze aus einem innigen Gemisch von Stahlspänen mit Kautschuk angefertigt werden. Die Herstellung erfolgt in der Weise, daß sogen. Stahlwolle, wie sie sich beim Bohren, Drehen oder Hobeln von Stahl ergibt, mit Kautschuk gleichmäßig vermischt und in die erforderliche Form gebracht wird. Sodann erfolgt in üblicher Weise die Vulkanisierung der Masse und man erhält einen elastischen Absatz, der sich äußerst langsam abnutzt und infolge vollständiger Verfilzung der metallischen Fasern innerhalb der Masse bis zur äußersten Abnutzung der Metallfasern seinen Zusammenhalt beibehält (vergl. auch D. R.-Patent 172382 Kl. 39a von Frank Gregory Walker in Liverpool).

Häufig pflegt man auch Absätze für Schuhwerk aus einem Metallkasten herzustellen, der mit Füllmaterial verschiedenster Art gefüllt ist. Derartige Metallkästen bestehen zweckmäßig aus einem Stück, das durch Pressen, Gießen oder dergl. hergestellt und mit den erforderlichen

Löchern für die Befestigungsteile versehen ist. Gemäß D. R.-Patent 1926 7 Kl. 71a von Carl Frederik Müller in Frederiksberg und Richard Herm. Peter Wolff in Kopenhagen soll nun als besonders geeignete Füllmasse ein Gemisch von Sägemehl, gebranntem Magnesit und einer starken Chlormagnesiumlösung verwendet werden, das in feuchtem, plastischem Zustand in den Metallkasten eingetragen wird und beim Trocknen erstarrt. An Stelle dieser plastischen Masse kann man auch eine Mischung benutzen, die aus etwa 1 Gewichtsteil Kölner Leim, 2 Teilen Wasser, 3 Teilen Sägemehl, 4 Teilen Kreide und 2 Teilen rotem Bolus (Pfeifenton) besteht. Der Absatz wird unten durch eine Tretfläche abgeschlossen, die aus einer durch Schrauben festgehaltenen Lederscheibe besteht.

Die aus Zellulose oder einem ähnlichen Faserstoff und einem Klebstoff geformten Schuhwerkabsätze sind wenig widerstandsfähig, da sie nicht dicht genug hergestellt werden können. Diesen Übelstand suchen Laura Naundorf, geb. Aulich, und Max Kiener in Leipzig nach den Angaben der Patentschrift 198457 Kl. 71a dadurch zu beheben, daß der Absatz aus einzelnen Schichten von Zellulosepappe, die mit Kasein oder einem ähnlichen Bindemittel durchtränkt sind, zusammengepreßt werden. Dabei findet eine innige Vereinigung an den Teilstellen statt, so daß die Absatzflecke auch ohne mechanische Verbindungsmittel (Nägel, Schrauben oder dergl.) zusammenhalten. Der Einfluß der Feuchtigkeit wird dadurch fast völlig aufgehoben, daß der künstliche Absatz vor oder nach dem Pressen mit einem Konservierungsmittel, z. B. Formaldehyd, behandelt wird.

Wir haben weiter oben gesehen (vergl. D. R.-Patent 184141 Kl. 71a), daß Absätze häufig aus mehreren Holzschichten hergestellt werden, die mit gekreuzter Faser übereinandergeleimt sind. Gemäß D. R.-Patent 210373 Kl. 71a von John Edwin Davidson in Toronto, Kanada, und Walter Finch Page in Viktoria, Kanada, soll nun der auf diese Weise hergestellte Absatz einer sehr starken Pressung ausgesetzt werden, damit eine innige Verbindung der einzelnen Holzschichten untereinander, hauptsächlich aber eine weitgehende Verdichtung des Holzes herbeigeführt wird. Dadurch wird die Widerstandsfähigkeit des Absatzes bedeutend erhöht, so daß sie einen wohlfeilen Ersatz für Lederabsätze bilden; auch die Bearbeitungsfähigkeit wird dadurch erhöht, so daß sie in gleicher Weise wie die gebräuchlichen Lederabsätze bearbeitet werden können (vergl. auch österreichische Patentschrift 43059 und britische Patentschrift 1412 v. J. 1905).

Dr. Karl Lengfellner in Berlin macht in der Patentschrift 221606 Kl. 71a den Vorschlag, einen Absatz für Schuhwerk aus einer plastischen Masse herzustellen, die aus Zelluloid oder Nitrozellulose mit pulverisiertem Kork und pulverisiertem Kautschuk mit oder ohne Verstärkungseinlage aus Stoff oder Gummi besteht. Ein derartiger Absatz hat den Vorzug, geräuschlos, wasserdicht, sehr leicht und widerstandsfähig zu sein; er ist besonders geeignet für die Herstellung orthopädischen Schuhwerkes, d. h. eines solchen, bei dem das Fußgewölbe durch eine mit der Brandsohle verbundene, unter derselben befestigte Senkfußeinlage gestützt ist, die vorteilhaft aus Metall oder Zelluloid besteht und bei dem weiter der Fersenteil der Brandsohle tief ausgebildet ist, so daß der Absatz eine entsprechende Hohlwölbung haben muß. Die Herstellung der Absätze aus dieser Masse geschieht entweder durch Pressung in eine Form oder durch Zusammenkleben von entsprechend zugeschnittenen Teilen aus der Masse gewalzter Platten mit oder ohne Dazwischenfügen von Gewebe- oder Gummieinlagen unter Anwendung geeigneter Lösungsmittel für Kautschuk und Zelluloid.

Max Ludwig in Charlottenburg will gemäß D. R.-Patent 265614 Kl. 71a Absätze und Sohlen von Schuhwerk durch darin eingelassene und eingekittete Zapfen vor allzu rascher Abnutzung schützen. In besonders vollkommener Weise soll dies dadurch erreicht werden, daß zwei in der Schleifmittelindustrie unter der Bezeichnung Alundum und Crystolon bekannte Stoffe in Form von Zapfen in den Absatz oder die Sohle eingesetzt werden. Alundum wird gewonnen durch Schmelzen von Bauxit im elektrischen Ofen und ist Aluminiumoxyd (Al_2O_3); Crystolon ist kristallinisches Siliziumkarbid (SiC), das ebenfalls im elektrischen Ofen durch Zusammenschmelzen von Koks, Sägemehl, Sand und Salz erzeugt wird. Beide besonders harte Stoffe werden durch Einkitten in entsprechende Aussparungen oder Hohlräume des Absatzlaufffleckens bezw. der Sohle gesichert. — Charles Tissier in Paris macht in der schweizerischen Patentschrift 6886 den Vorschlag, Stiefelabsätze aus Holz herzustellen, das mit einer Zelluloidschicht überzogen ist. — Franz Knipp in Darmstadt will gemäß schweizerischer Patentschrift 56826 eine schnelle Abnutzung der aus Leder gefertigten Schuhabsätze verhindern, indem er in die Laufseite des Fleckes Metallstreifen beliebiger Form einlegt.

C. K. Pevey in Worcester in Massachusetts, V. St. A., stellt nach den Angaben der amerikanischen Patentschrift 583814 den Absatz von Schuhzeug aus einer an der Schuhsohle mit Stiften oder dergl. befestigten Schicht von Hartgummi her, auf dem als Laufschicht eine Schicht von Weichgummi aufgetragen wird. — James J. Pearson in New-York gibt in der amerikanischen Patentschrift 647112 an, Stiefelabsätze herstellen zu wollen, indem zerkleinerte Korkstückchen in der Wärme mit flüssig gemachtem Gummi zusammengepreßt werden. — John Colbert in Arlington, Süd-Carolina, V. St. A., will die Absätze von Schuhzeug aus abwechselnden Schichten von Leder und Gummi herstellen (vergl. amerikanische Patentschrift 975397 und britische Patentschrift 16855 v. J. 1911).

Albert White in Custornes Grove, Strond, Gloacester, will nach den Angaben der britischen Patentschrift 14275 v. J. 1890 als Stiefelabsätze die vielfach verwendeten Metallkästen benutzen und diese mit Kork oder dergl. ausfüllen; die Lauffläche wird dann mit einem dünnen Lederfleck versehen. — Alfred Chennel in Middlesex macht in der britischen Patentschrift 22867 v. J. 1893 den Vorschlag, als Material für die Herstellung von Schuh- und Stiefelabsätzen die sogen. Vulkanfiber zu benutzen. — Aus entsprechend geformten Holzstücken, die mit schwarzem Firnis oder Emaille überzogen werden, sollen nach Auguste Wisotzky in Paris die Absätze von Schuhzeug gefertigt werden (vergl. britische Patentschrift 24100 v. J. 1894). — Leopold Schwarzhüber in Purkersdorf b. Wien nimmt leichtes, zähes Holz, z. B. Pappel- oder Weidenholz, schneidet es in dünne Streifen oder Stäbchen und kocht diese 4 bis 5 Stunden lang unter einem Druck von 4—5 Atmosphären in einer schwachen Harzseifenlösung; letztere erhält man z. B. durch Kochen von Kolophonium mit Natronlauge unter Zusatz von Wasser, bis eine dunkelbraune Flüssigkeit entsteht. Diese Flüssigkeit wird mit Wasser im Verhältnis von 10:90 verdünnt und in dieser Konzentration zum Kochen der Holzstückchen benutzt. Die in der angegebenen Weise gekochten Holzstücke werden danach in Trockenräumen durch die Luft getrocknet und dann mit Leim oder dergl. in Stiefelabsatz-Preßformen gebracht und gepreßt (vergl. britische Patentschrift 25293 v. J. 1894). — Colin Campbell in Tallmans, New-York, benutzt nach den Angaben der britischen Patentschrift 10782 v. J. 1903 zur Herstellung haltbarer und doch leichter Stiefelabsätze einen Metallkasten, den er mit einem Preßbrei von Leder, Holz.

Papier oder anderem Fasermaterial umgibt und unter Druck in einer Form preßt. — James Paul Crane in Chicago will zur Anfertigung von Schuhabsätzen Massen verwenden, die aus vulkanisiertem Gummi bestehen, der durchsetzt ist mit zerknitterten Stahlspänen, die dem Gummi vor der Vulkanisierung einverleibt werden; die Masse soll sich durch große Elastizität und Biegsamkeit auszeichnen (vergl. britische Patentschrift 13207 v. J. 1905). — Franz Knipp in Darmstadt macht in der britischen Patentschrift 11761 v. J. 1912 den Vorschlag, die Absätze für Schuhzeug aus Vulkanfiber herzustellen. — Adolf Franz stellt den Stiefelabsatz aus einem Aluminiumhohlkörper her, der an der Lauffläche mit einem Lederfleck oder mit einer aus gepreßtem Faserstoff bestehenden Platte versehen ist (vergl. britische Patentschrift 24886 v. J. 1912).

Die Herstellung von künstlichem Leder aus Papierstoff.

Nach der Patentliteratur von Dr. M. Schall in Berlin-Grunewald.

Bei dem großen Bedarf an Leder hat man in der einschlägigen Industrie Umschau halten müssen nach geeigneten Ersatzstoffen, denen man durch zweckmäßige Behandlung die wertvollen Eigenschaften des Naturproduktes zu verleihen versucht hat. Als Grundstoff für diese Ersatzstoffe dient vielfach die Zellulose in ihren mannigfaltigsten Formen; so hat man denn auch das Papier als Ersatzstoff für die Kunstlederfabrikation nutzbar gemacht. Es soll nun versucht werden, an Hand der Patentliteratur über diesen Industriezweig im folgenden einen kurzen Ueberblick zu geben.

Die Oriental Leather & Co. Ltd. in London macht in der Patentschrift 4976 Kl. 54 den Vorschlag, langfaseriges Papier von erforderlicher Dicke entweder in Breiform oder nach der Fertigstellung mit der gewünschten Farbe zu färben und zu beizen; hierauf wird die Masse durch Behandeln mit einer schwachen Auflösung von Schellack in Naphthaspiritus oder Wasser wasserdicht gemacht; an Stelle des Schellacks können auch andere Lackarten angewendet werden. Zweckmäßig verwendet man etwa 1 kg Schellack auf 4,5 l Spiritus oder Wasser. Um dem Papier eine größere Geschmeidigkeit zu geben, setzt man der Masse Glyzerin zu. Wenn das Papier durch Eintauchen gebeizt oder gefärbt worden ist, so bedient man sich einer Beimischung von etwa 1 kg Glyzerin auf 15 l des Farbstoffes oder dessen Auflösung. In den Fällen, in denen das Papier auf andere Weise als durch Eintauchen gefärbt oder gebeizt wird, arbeitet man das Glyzerin durch Bürsten oder dergl. in die Oberfläche des Papiers oder taucht es in eine Auflösung von Glyzerin und Wasser (2:1). Das derart zubereitete Papier wird nun folgendermaßen genarbt: Von einem Fell oder einer Haut von Marokko oder einem anderen Leder, das nachzubilden gewünscht wird, wird auf Schellack oder dergl. ein Abdruck gemacht, indem man eine gußeiserne Platte mit Schellack bedeckt, diesen bis zum Flüssigwerden erwärmt und dann das zur Narbung dienende Fell, das zuvor abgestäubt oder mit Graphit abgerieben ist, fest auf den Schellack aufpreßt. Nach dem Erkalten des Schellacks wird das Fell oder die Haut abgezogen und die in der vorbeschriebenen Weise vorbereitete Papiermasse auf das Schellack-Negativ zwecks Narbung aufgelegt, mit einer Kautschuk- oder Guttaperchadecke überdeckt und einem starken Druck event. hydraulischem Preßdruck unterworfen. Nachdem das Papier von der Form abgenommen ist, werden die Spitzen oder Narben der gepreßten Oberfläche geglättet, poliert, lackiert oder gefirnißt.

In der Patentschrift 74730 Kl. 55 macht die Göppinger Papierfabrik G. Krum in Göppingen für die Herstellung von weichem Lederpapier den Vorschlag, das Papier auf der Papiermaschine, und zwar am zweckmäßigsten vor dem Passieren der letzten Naßpresse durch einen Behälter zu führen, der mit einer Mischung von Glyzerin oder einem leicht löslichen Oel mit Wasser oder einem Gemenge solcher Stoffe gefüllt ist. Es können auch Mischungen von in Alkohol löslichen, nicht trocknenden Oelen, wie Rizinusöl, Rhodonöl, Icocaöl, Celesteröl, Roßkastanienöl usw. Verwendung finden. Anstatt das Papier durch einen mit der Imprägnierungsflüssigkeit gefüllten Behälter zu führen, kann es auch durch Anspritzen mit den betreffenden Flüssigkeiten imprägniert werden. Am besten hat sich als Imprägnierflüssigkeit ein Gemenge von Glyzerin und Wasser von etwa 7° Bé bewährt. Die beim Passieren des Papiers durch die Naßpresse ausgepreßte Flüssigkeit wird in einem Behälter wieder gesammelt und zum Verdünnen des bei der Imprägnierflüssigkeit verwendeten Oeles verwendet. Das in der einen oder anderen Weise präparierte Papier wird gepreßt und gefärbt (vergl. auch britische Patentschrift 6802 v. J. 1893).

Dr. Eugen Bartsch in Breslau stellt gemäß D. R.-Patent 51873 Kl. 55 aus Papier, Filz, Baumwolle, Leinen, Jute, Wolle eine lederartige Masse her, indem er auf diese Stoffe gleichmäßig fein gepulvertes Albumin aufträgt. Zu dem Zweck wird der Grundstoff vorher gerauht und mit einer Lösung von hygroskopischen Salzen (4 bis 5 Prozent) und Borax (2 bis 3 Prozent) in 30 bis 40 Prozent Glyzerin enthaltendem Wasser bestrichen, nach dem Bestreuen mit Albumin aber in einer geheizten Presse behufs Koagulierung einige Zeit einer erhöhten Temperatur ausgesetzt. Wendet man statt des Albuminpulvers eine aus 35 Prozent Albumin und 65 Prozent obiger Lösung von hygroskopischen Salzen und Borax in 40 Prozent Glyzerin enthaltendem Wasser bestehende Paste an, mit welcher der Grundstoff bestrichen oder imprägniert wird, so kann man die Masse in Heizkammern oder auf erhitzten Walzen zum Koagulieren bringen. Will man farbige Erzeugnisse herstellen, so mischt man die Farbstoffe dem Albuminpulver bezw. der Paste bei. Durch Pressen zwischen geheizten, beliebig gemusterten Platten erfolgt die Prägung der Oberfläche. Vom Salz- und Glyzeringehalt der angewendeten Lösung und von der Dauer der Wärmeeinwirkung hängt es ab, ob die Masse nach der Koagulation eine mehr leder- oder hornartige Schicht auf dem Grundstoff bildet.

Ein gutes, zähes und gleichzeitig wasserfestes Lederpapier stellt Gustav Sachsenröder in Barmen-Unterbarmen gemäß D. R.-Patent 185344 Kl. 55 in der Weise her, daß gewöhnliches gelbes Strohpapier durch ein aus Schwefelsäure bestehendes Pergamentierbad geführt wird. Die Konzentration des Schwefelsäurebades richtet sich nach der Beschaffenheit des Strohpapiers, doch empfiehlt sich, das Bad im allgemeinen nicht schwächer als 55° Bé zu nehmen. Das erhaltene Produkt bietet einen großen Widerstand gegen Zerreißen und gegen die Einwirkung von Wasser und weist ohne Anwendung besonderer Farbstoffe eine dem lohgaren Leder ähnliche dunkelbraune Färbung auf. Um auch ein anders gefärbtes lederartiges Papier nach dem Verfahren der Patentschrift 185344 Kl. 55 zu erhalten, macht Gustav Sachsenröder in dem Zusatzpatent 186485 Kl. 55 den Vorschlag, entweder das gelbe Strohpapier in der Bütte mit der entsprechenden Farbe zu

färben oder den Farbstoff dem Pergamentierbad zuzusetzen.

Die Hanseatische Vulkanfiber-Ges. m. b. H. in Hamburg will die gewöhnliche Vulkanfiberpappe des Handels in harter oder weicher Art so präparieren, daß sie vollständig wasserundurchlässig und dabei hinreichend geschmeidig und elastisch wird, um als vollkommen einwandfreier und billiger Ersatz für Leder zu den verschiedensten Zwecken, insbesondere auch als Schuhsohlenleder benützt werden zu können. Es ist zwar schon versucht worden, die Vulkanfiber zu dem Zweck unmittelbar mit Fetten oder Oelen zu imprägnieren, doch hat sich dies Verfahren deshalb nicht bewährt, weil das Innere der Pappe von diesen Mitteln überhaupt nicht beeinflußt wird, da sie wegen der eigenartigen Struktur des Materials nur sehr wenig unter dessen Oberfläche einzudringen vermögen. Außerdem wird das Material infolge des Austrocknens und Erhärtens der angewendeten Oele in verhältnismäßig kurzer Zeit bereits brüchig und hart. Gemäß D. R.-P. 262946 Kl. 55 bringt die Erfinderin nun als Imprägnierungsmasse das Oel in Form einer zum Teil verseiften, wässrigen Emulsion zur Anwendung, die die Pappe in allen ihren Schichten völlig gleichmäßig durchdringt. Die für diesen Zweck geeignete Emulsion wird hergestellt aus 5 Teilen Oel und 2 Teilen Wasser, dem zwecks Verseifung des Oeles 1 Prozent Aetzkali zugesetzt wird. Vor der Behandlung muß die Vulkanfiberpappe, soweit es sich nicht um bereits hartes Material handelt, sorgfältig an der Luft ausgetrocknet werden, da ein jeder im Innern der Pappe verbliebene Rest von Wasser und Säure für den Erfolg des Verfahrens von großem Nachteil sein würde. Die gut ausgetrocknete Vulkanfiberpappe wird in der erwähnten Oelemulsion solange eingeweicht, bis sie vollständig von der Flüssigkeit durchzogen ist. Nachdem darauf die Pappe aus dem Bade herausgenommen ist, wird sie behufs Trocknens und Nachwirkens der aufgesaugten Flüssigkeit einige Tage in einem normal durchheizten Raume gelagert. Hierauf wird die Pappe in ein stärkeres Oelbad gebracht von folgender Zusammensetzung: 50 Teile Oelemulsion (Wasser und Oel), 45 Teile wasserfreie bezw. wasserfeste Oele, sowie 5 Teile Guttaperchaharz. Die 45 Teile wasserfreien Oele können je nach Umständen in verschiedener Weise zusammengesetzt sein. Für die meisten der in Betracht kommenden Zwecke hat sich nach wiederholten Versuchen folgende Zusammensetzung als besonders geeignet erwiesen: 25 Teile oxydierter Tran mit einem Gehalt von 3,5 bis 4 Prozent an freier Fettsäure, 15 Teile rohes Harzöl, 5 Teile einer Mischung aus Mineralöl mit gewöhnlichem Tran und beliebigen, verseifbaren, vegetabilischen Oelen. Die sämtlichen Bestandteile sind vorteilhaft unter gelinder Erwärmung innig miteinander zu mischen. Nachdem die Pappe noch etwa 14 Tage dem letztgenannten Bade ausgesetzt worden ist, wird sie daraus entfernt und nach Abtropfen abermals an der Luft getrocknet. Infolge der eigenartigen Zusammensetzung der zur Imprägnierung gewählten Fette bezw. Oele erhält die Pappe eine gleichmäßige, geschmeidige Beschaffenheit, der geringe Zusatz von Guttaperchaharz dient zur Verhütung des Hartwerdens der Imprägnierungsmasse. Für besondere Fälle, in denen es darauf ankommt, zu verhindern, daß die präparierte Vulkanfiberpappe bei jahrelangem Lagern einen Teil ihres Oelgehaltes einbüßt und dadurch in ihrer Brauchbarkeit beeinträchtigt wird, empfiehlt es sich, die fertig imprägnierte und getrocknete Pappe für kurze Zeit in ein Bad aus mit technischem Toluol (Solventnaphtha) verdünnter Gummilösung einzuhängen. Nach dem Trocknen ist die Pappe auf diese Weise durch einen absolut luftdichten, die Verwendbarkeit im übrigen keineswegs beeinträchtigenden Ueberzug vollständig geschützt. Die nach dem angegebenen Verfahren präparierte Vulkanfiberpappe stellt infolge der Durchdringung mit der Imprägnierungsmasse ein vollkommen wasserbeständiges Produkt dar, das z. B. zu Sohlen verarbeitet, den aus tierischem Leder hergestellten Sohlen an Haltbarkeit gleichkommt, diese aber vielfach noch übertrifft und sich dabei wesentlich billiger stellt.

Hermann Steiner in Hofwil bei Münchenbuchsee (Schweiz) will aus Pappkarton in der Weise ein Kunstleder herstellen, daß er diesen mit Knochenleim überzieht und hierauf unter Anwendung eines Vakuums wiederholt mit Gerbstoff, wie z. B. Lohbrühe oder Galläpfelauflösung, imprägniert. Hierbei verbindet sich der Gerbstoff mit dem Leim und verwandelt den Pappkarton in Kunstleder, welches zäh und wasserdicht ist. Um das Kunstleder weich und schmiegsam zu machen, wird es nach der Imprägnierung nochmals im Vakuum mit einem Oel getränkt. Das auf diese Weise hergestellte Kunstleder wird nach oberflächlichem Trocknen gewalzt, um etwa entstandene Unebenheiten und Poren auszugleichen und dann in gut belüfteten Räumen zum langsamen Trocknen aufgehängt. Es kann noch mit einem Lederlack überzogen werden, wonach es sich besonders zur Herstellung von feinen Lederwaren-Imitationen, Ledertapeten oder dergl. verwenden läßt (vgl. schweizerische Patentschrift 40980).

In der britischen Patentschrift 929 vom Jahre 1908 macht Alfred Wells Case in Highland Park, County of Hartford, Connecticut, V. St. A. den Vorschlag, Papier- oder Pappblätter in ein erhitztes Bad von Harz und Mineralöl zu tauchen, dem gegebenenfalls Wachs zugesetzt ist. Da hierbei die Imprägnierung nicht vollständig ist, gibt derselbe Erfinder in der britischen Patentschrift 13777 vom Jahre 1908 an, daß man die zu imprägnierende Papiermasse, bevor man sie in das erhitzte Imprägnierbad bringt, auf die Temperatur des Bades oder noch etwas höher erhitzen soll.

Schließlich sei noch eine Vorrichtung beschrieben, wie sie zur Herstellung von Kunstleder aus Papier oder Kartons dient und wie sie der Göppinger Papierfabrik G. Krum in Göppingen (Württemberg) durch das schweizerische Patent Nr. 6930 geschützt ist. Die geschützte Einrichtung bezweckt, Papier oder Pappe aus beliebigem Rohmaterial während der Herstellung auf der Papiermaschine so zu imprägnieren, daß sich diese Stoffe lederartig geschmeidig anfühlen, insbesondere jedoch auch die für Lederpressungen notwendige Elastizität bekommen. Dies wird erreicht, indem zweckmäßig, bevor das Papier zur letzten Naßpresse gelangt, ein mit einer Rolle ausgestatteter Behälter eingeschaltet ist, über die das Papier geleitet wird. Der Behälter ist mit einer Mischung aus Glyzerin mit Wasser oder mit reinem Glyzerin gefüllt, derart, daß die Walze vollkommen in diese Flüssigkeit eintaucht. Das stetig fortschreitende Papier wird von der Flüssigkeit vollständig durchdrungen und der überschüssige Teil zwischen den Naßwalzen abgequetscht und in den Behälter zurückgeleitet. Auf Trockenzylindern erfolgt dann die Trocknung, worauf das Kunstleder nach eventueller Färbung gepreßt wird.

Die Entwicklung der Kunstseideindustrie in den Jahren 1913 und 1914.

Von Dr. K. Süvern-Berlin. (Schluß.)

Allgemeine Verfahren und Einrichtungen. Filtrieren der Spinnlösung. Dr. J. C. Hartogs in Arnhem, Niederl., erhielt eine Vorrichtung zum Filtrieren spinnbarer Zelluloselösungen geschützt, bei der zwischen einem Kern mit schraubenförmig verlaufenden, stetig ansteigenden Umfangskanälen und einem darauf gestülpten Mantel mit entsprechenden, jedoch in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Innenkanälen der Filterbelag eingeklemmt ist und die Flüssigkeit durch eine schraubenförmig um den Kern umlaufende Rinne zutritt. Die Flüssigkeit kann nicht in einen nächstfolgenden Kanal steigen, ohne die vorhergehenden ein wenig angefüllt zu haben, so daß die Filterwirkung nicht eher anfängt, als bis das Unterende aller Kanäle des Kerns gefüllt ist. (D. R.-Patent Nr. 257 144, Klasse 29a vom 15. V. 1912). Zuführung der Spinnlösung. Fr. Küttner in Pirna benutzt zur Zuführung der Spinnlösung zu den Spinnöffnungen und zum Austreiben der Spinnlösung aus den Spünndüsen nicht Preßluft oder Kolbenpumpen, sondern eine Pumpe mit Zahnrädern, und zwar arbeiten zwei Zahnräder zusammen, die in einem flachen Gehäuse liegen und bei ihrer Umdrehung die Flüssigkeit mit sich nehmen. Als Vorteile einer solchen Pumpe werden hervorgehoben, daß die Zuführung der Masse zu den Spinnöffnungen und das Austreiben aus ihnen ganz gleichmäßig geschehen, daß die Fadenmasse gut durchgearbeitet wird und daß die Pumpe einfach und billig ist, keiner Dichtungen, Ventile und ähnlicher Einrichtungen bedarf und leicht auseinandergenommen und gereinigt werden kann. (Franz. Patent Nr. 459 906, brit. Patent Nr. 28 320/1912, belg. Patent Nr. 251 256). Spinndüsen. In dem britischen Patent Nr. 18965/1912 beschreibt J. E. Criggal in Wolverhampton eine Spinndüse, welche aus zwei Teilen hergestellt ist, die durch Flantschen miteinander verbunden sind. Die einzelnen Teile der Düse bestehen aus beliebigen Metallen oder Metallverbindungen, die von der Zelluloselösung nicht angegriffen werden und sie auch nicht angreifen, der gelochte Teil, die Spinnplatte, kann sehr dünn und durchweg gleichmäßig hergestellt werden, der andere Teil kann so stark sein, daß er sicher befestigt werden kann Bei einer von J.-L. Laroche angegebenen Düse sind die Löcher in Glas oder einem anderen unangreifbaren Stoff so gebohrt, daß die auf Fäden zu verarbeitende Masse zunächst durch verhältnismäßig weite Oeffnungen austritt, deren Querschnitt dann abnimmt und die schließlich regelmäßig zylindrisch auslaufen (franz. Patent Nr. 459849). Um verstopfte Düsen zu reinigen, empfahl M. Denis in Mous, Belgien, das Kapillarrohr von einem elektrischen Funken durchschlagen zu lassen, der durch Schmelzen, Verbrennen oder Verflüchtigen die die Düse versperrenden Fremdkörper entfernt. (D. R.-Patent Nr. 263786 Klasse 29a vom 11. II. 1913). Spinnvorrichtungen. Um schädliche Streckkräfte, denen bei bekannten Einrichtungen der Faden bei seinem Wege zwischen Spinndüse und Wickelwalze durch die Fadenführer und -leiter ausgesetzt sein kann, zu beseitigen, werden nach der von P. Girard angegebenen Einrichtung Fadenführer und Fadenleiter miteinander verbunden, der letztere macht die hin- und hergehende Bewegung des ersteren mit und die Entfernung zwischen beiden bleibt immer dieselbe. Reibungen an den Leitern sind nach Möglichkeit ausgeschaltet (franz. Patent Nr. 451 913, brit. Patent Nr. 4596, 1913, belg. Patent Nr. 247 209). Um beim Spinnen in Zentrifugen ohne Zeit und Materialverlust zu arbeiten, ordnen V. Martin und A. Vennin auf einer Welle mehrere Zentrifugen an, die leicht ein- und ausgerückt werden können, sie können unter oder nebeneinander angeordnet sein (franz. Patent Nr. 461 432, brit. Patent Nr. 18680/1913. A. Pellerin, der früher ein Verfahren zur Herstellung einer wirren Fadenmasse angegeben hat, bei dem eine Zelluloselösung durch viele feine Oeffnungen in ein Fällbad eintrat und dort ohne Führung angesammelt wurde, hat eine Vorrichtung angegeben, um bei diesem Verfahren den Faden nach Belieben zu strecken, zu verfeinern und ihm dadurch höheren Glanz zu geben. Die in einem Troge ausgefällte Fadenmasse gelangt durch einen Führer auf eine umlaufende Trommel, deren Geschwindigkeit verändert werden kann. Je nach der Geschwindigkeit dieser Trommel wird die Fadenmasse mehr oder weniger ausgezogen und dadurch in ihrem Glanze verändert (franz. Patent Nr. 466292). Um beim Zentrifugenspinnen zum Auswechseln der Spinnturbinen nicht alle Wellen stillsetzen zu müssen, was zu Zeit- und Materialverlusten führt, haben P. Vilan und die Gesellschaft La Soie artificielle du Nord die Einrichtung getroffen, daß jede einzelne, eine Spinnturbine tragende Welle für sich angehalten und wieder in Gang gesetzt werden kann. Dazu dient eine leicht lösbare Kupplung mit der Hauptantriebswelle (franz. Patent Nr. 465322, belg. Patent Nr. 262 367). Ein neues Spinnverfahren zur Herstellung künstlicher Seidenfäden mit Hilfe feiner Düsen oder Löcher gab R. Mewes in Berlin an. Dabei ist das Wesentliche, daß die auszuziehende Masse mit Hilfe der Zentrifugalkraft durch die düsen- oder siebförmigen Löcher durchgedrückt, ausgeworfen und dabei zu Fäden ausgezogen wird. Aufspulvorrichtungen. Verbesserungen an Maschinen zum Winden künstlicher Seide ist der Titel des J. Manquat in Lyon erteilten britischen Patentes Nr. 12710/1912, bei dem durch eine Einrichtung, auf deren mechanische Einzelheiten hier nicht näher eingegangen werden kann, erreicht wird, daß zu derselben Zeit alle vollen Spulen an der einen Seite der Vorrichtung ausgerückt und alle leeren Spulen zu derselben Zeit eingerückt werden. Der Société anonyme des Celluloses Planchon in Lyon wurde ferner durch das brit. Patent Nr. 13360/1913 und das Amerik. Patent Nr. 1093146 eine Vorrichtung geschützt, bei der die diametral einander gegenüber auf einem Träger angeordnete bewickelte und leere Spule automatisch in geeigneten regelmäßigen Zwischenräumen durch die Wirkung der Maschine gedreht werden. Auch hier ist in Kürze Näheres über die mechanischen Einzelheiten nicht zu geben. Eine von Fr. Küttner angegebene Spule zur Herstellung künstlicher Seide besteht aus einem Metallkern von zum Beispiel Aluminiumblech und einer Hülle aus Karton oder Papier (franz. Patent Nr. 450818, brit. Patent Nr. 28083/1912, belg. Patent Nr. 251 191). Um die Spulen widerstandsfähiger zu machen, preßt E. Adolf an den Kanten der Spulen den Papierstoff, aus dem sie bestehen, fester als im übrigen oder er poliert die Enden der Spulen. Und um zu verhindern, daß beim Trocknen der Spulen Formveränderungen durch den Zug der Fäden entstehen, macht er die Wand der Spule nach innen zu stärker oder bringt innen einen oder mehrere Verstärkungsringe an (franz. Patent Nr. 466210). Waschvorrichtungen. Der Firma Fr. Küttner in Pirna a. E. wurde eine Vorrichtung zum Auswaschen aufgespulter Kunstseide geschützt, bei der die einzelnen Spulen auf Latten stecken, welche unmittelbar in besonderen Ausnehmungen des Spulenrahmens angebracht werden. Die zum Tragen der Spulen bestimmten Latten werden mit ihrem einen Ende in entsprechende Oeffnungen der einen Rahmenquerleiste eingelassen und die

anderen Enden der Latten werden in der gegenüber liegenden Rahmenleiste durch einen Zugangskanal in entsprechende, seitlich der Zugänge liegende Aussparungen gebracht (D. R.-Patent Nr. 271656 Kl. 29a vom 21. VII. 1912). Courtaulds Ltd. in London und J. Clayton in Warwick gaben eine Maschine an, die für Kunstseide zum Behandeln mit Entschweflungs-, Wasch- oder Bleichflüssigkeit dient und bei der die Seidensträhne auf Trägern angeordnet sind, die auf Schienen laufen und so bewegt werden, daß sie gehoben und in einer Richtung verschoben und danach gesenkt und in ihre vorherige Stellung zurückgeführt werden. Sie gehen so durch die ganze Vorrichtung hindurch und werden dabei gedreht. Sämtliche Bewegungsorgane der Vorrichtung sind in Kammern eingeschlossen, um sie vor der Berührung mit angreifenden Flüssigkeiten zu bewahren. Um diesen Zweck noch vollkommener zu erreichen, wird in die Schutzkammern eine unter Druck stehende Flüssigkeit, z. B. Druckluft, eingeleitet, sie tritt an den Stellen aus, an denen die Bewegungsorgane durch die Kammern hindurchgehen und verhindert so, daß an diesen Stellen sich schädliche Flüssigkeitsansammlungen bilden (brit. Patent Nr. 9067 vom Jahre 1913).

Nachbehandlung künstlicher Seide. Um den für manche Zwecke zu starken Glanz der künstlichen Seide herabzusetzen, hat man früher eine Nachbehandlung mit einem nicht trocknenden Oel oder indifferenten Pulvern vorgeschlagen. B. Borzykowski in Charlottenburg fand, daß man direkt beim Spinnen bezw. Fällen von Spinnlösungen in stark alkalischen Bädern ein mattes, vollkommen glanzloses Produkt von großer Festigkeit und Elastizität erhalten kann, wenn man den alkalischen Fällmitteln gewisse Metalle, deren Oxyde oder Salze in geringer Menge zusetzt. In Betracht kommen Schwermetalle, deren Oxyde in Aetzalkalien löslich sind, z. B. Blei oder Zinn. Man kann auch die Gefäße, in denen sich das alkalische Fällmittel befindet, mit Blechen aus den genannten Metallen auslegen, oder man kann direkt hinter einem üblichen Fällbad den Faden durch die betreffende alkalische Metallösung bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur durchnehmen. Das Verfahren dürfte besonders für Haare für Zöpfe oder Perücken oder für Roßhaar von Interesse sein (D. R.-Patent 262?53 Kl. 29b vom 12. VII. 1912). Nach dem französischen Patent 463160 von J. A. E. Friedel läßt sich Artikeln aus Kunstseide Weichheit und größere Festigkeit geben, wenn man die Artikel, z. B. Strümpfe aus Kunstseide, auf eine Form zieht und in Wasser taucht. Danach bringt man sie in einen Ofen, der so hoch erhitzt ist, daß das Wasser schnell verdampft. Nimmt man dann den Strumpf von der Form, so soll er weich und von moireartigem Aussehen sein. Statt Wasser könnte auch nicht zu heißer Dampf verwendet werden. Die Verdickung von Kunstseidefäden ohne Erschwerung erreicht S. Culp in Barmen dadurch, daß die Faser in einem geeigneten Bade einer Gasentwicklung ausgesetzt wird. Er schlägt z. B. kohlensauren Kalk auf oder in der Faser nieder und zersetzt dann den Niederschlag durch verdünnte Säure, oder er leitet in das Bad Kohlensäure aus einer Bombe ein (D. R.-Patent Nr. 274044 Kl. 8m vom 20. XII. 1912).

Verwendungsweise von Kunstseiden und Produkten der Kunstseidefabrikation. Die Verwendungsmöglichkeiten der Kunstseide in der Seidenstoff- und Sammetindustrie behandelt ein sehr ausführlicher Aufsatz in Oesterreichs Wollen- und Leinen-Industrie vom 16. IX. 1913, Seite 367—368. Der Wochenbericht der Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie vom 17. XII. 1913 beschäftigt sich mit der Eignung der Kunstseide für die Herstellung von Strümpfen und Plüschen, wofür neue Maschinen gebaut sind, die ein tadelloses Verarbeiten der Kunstseide ermöglichen. Die starke Verwendung der Kunstseide in der Weberei und Strickerei läßt den Ausfall der Kunstseide in der Besatzindustrie ausgeglichen erscheinen. Ch. Faure-Roux stellte elastische Gewebe mit Kunstseidefäden her (franz. Patent 462657). Die Gummifäden werden mit einem oder mehreren Fäden aus z. B. Baumwolle überzogen, und dadurch vor der Einwirkung der chemischen Stoffe geschützt, die noch in der mitverwendeten Kunstseide sein können. Die Kunstseide wird als Schuß verwendet. Um bei der Herstellung von Geweben aus künstlichem Roßhaar die Ungleichmäßigkeiten zu vermeiden, welche durch die unregelmäßige Dicke des Kunstfadens entstehen können, verfährt B. Knittel in Dresden so, daß er den Kunstfaden nicht wie bisher auf Spulen aufwickelt und mittels Schiffchens verwebt, sondern daß er ihn in gleichmäßige, der Webbreite entsprechende Längen zerschneidet und einzeln mittels bekannter Eintragvorrichtungen in das Fach einschießt (D. R.-Patent Nr. 263430 Kl. 86c vom 8. VIII. 1911). Ueber die zweckmäßige Verwendung der Kunstseide in der Kartonnagen-, Etuis-, Lederwaren- und Papierverarbeitungsindustrie erschien ein lesenswerter Aufsatz von Rich. Schreiter in dieser Zeitschrift 1914, Seite 336. Um mittels Zelluloselösungen auf Stoffen Webeeffekte im Druck nachzuahmen, verfährt die Manufakturen-Gesellschaft N. N. Konschin in Serpukhoff bei Moskau so, daß die Zelluloselösung auf der Druckwalze selbst durch ein Fällungsmittel auf den Stoff ausgefällt wird. Eine zur Ausführung des Verfahrens dienende Vorrichtung ist in der Patentschrift (Nr. 280133 Kl. 8n) beschrieben.

Referate.

A. Zimmermann, Verschiedene Gutachten über Manihotkautschuk (Gummiztg. 28, S. 1073, 1914). Zu der von A. Zimmermann (Der Pflanzer Nr. 2 1914, S. 67 u. f.) veranlaßten Untersuchung von Manihotkautschuken durch verschiedene Prüfstellen bemerken Frank und Marckwald folgendes: Eine Stelle hatte eine Probe dem Augenschein nach höher bewertet als fast sämtliche anderen, wohingegen gerade dieses Produkt von einer Kautschukwarenfabrik als „gänzlich unbrauchbar" bezeichnet wurde. Hier liegt ein neuer klarer Beweis vor, daß die Augenscheinschätzung, wie sie von dem Kautschukhändler auch heute noch meist ausgeführt wird, zu gänzlich abwegigen Resultaten führen kann. Bei der Untersuchung der Kautschukproben ergab sich auch hier wieder, daß die im Gewinnungsland auf der Waschwalze gewaschenen Proben sämtlich als sehr minderwertig befunden wurden. Eine Anzahl dieser Kautschuke zeigte die Eigentümlichkeit, daß sie beim Waschen stark auseinanderfallen und nur schwer zu einem zusammenhängenden Felle vereinigt werden können. Diese Erscheinung wurde auf eine Fäulnis der Eiweißstoffe zurückgeführt, sie ist aber nach Frank und Marckwald lediglich eine spezielle Eigenschaft für einen vollnervigen Manihotkautschuk. Für die Ansicht Zimmermanns, daß sich der Zerfall des Kautschuks durch Zusatz von Karbolsäure verhindern lasse, wird keinerlei Beweis erbracht. -ks-

Wurm und Arndt, Jahresbericht 1913 über die wissenschaftlichen und wissenschaftlich-technischen Arbeiten über Kautschuk und Guttapercha (Gummiztg. 28, S. 1112, 1157, 1914). -ks-

Trockenanlagen in der Gummiwarenfabrik (Gummiztg. 28, S. 1155, 1914). -ks-

N. N. Ostromislevsky, Kautschuk und seine Analogen (Gummiztg. 28, S. 1155, 1914). Kurze Inhaltsangabe eines vom Verfasser herausgegebenen Buches. -ks-

J. Halpern, Autoschlauch-Reparaturen (Gummiztg. 28, S. 1197, 1914).

Einiges über die Ursachen des schnellen Schadhaftwerdens reparierter Schläuche sowie Angaben über die Art, wie Reparaturen ausgeführt werden sollen und die Leistungsfähigkeit von Pneumatiks im allgemeinen.

Kautschukmarktbericht I. Quartal 1914 (Gummiztg. 28, S. 1240, 1914). -ks-

Der Außenhandel der deutschen Kautschuk-Industrie im Jahre 1913 (Gummiztg. 28, S 1274, 1914).

F. Frank und M. Marckwald, Ueber die Einwirkung von Kupfer und anderen Metallen auf Kautschuk und Kautschukmischungen. Ueber Veränderungen von Kabelisolation bei ungenügender Vulkanisation. (Gummiztg. 28, S 1280—1282, 1914).

Es wurde beobachtet, daß bei Platten, die auf Kupferdrahtnetz vulkanisiert wurden und bei denen stets Teile ohne Berührung mit dem Drahtnetz gelassen wurden, diese letzteren Teile besser und zuverlässiger ausvulkanisierten, als die Teile, welche mit dem Metall in Berührung waren. Eine erhebliche Einwirkung des Schwefels aus den Mischungen auf die Kupfereinlage konnte festgestellt werden und in einigen Fällen war auch eine Wanderung von kolloidalem Schwefelkupfer in die Kautschukschichten zu bemerken. In auffallend zersetzten Kabeln, bei denen einzelne Schnüre entweder in einem klebrigen oder einem eigenartig trockenen, krümelbaren Zustande gefunden wurden, konnte folgendes festgestellt werden. Die Verzinnung auf dem Kupferdraht war schuppig abgeblättert oder zeigte starke Ansätze, die wenigstens unter dem Mikroskop schuppig-blättriges Gefüge hatten. Die Kupferschicht war schwarz und zeigte im mikroskopischen Bilde schuppige Häutchen von Kupfersulfid, die sich vom Kupferleiter abgelöst hatten. Die Leiter waren mit Baumwollstoff sorgfältigst und einwandfrei umwickelt, und es war auffallend, daß auch diese Stoffschichten bei den Drähten mit zersetzter Isolierschicht zerstört waren. Bei guterhaltenen Drähten konnte eine genügende Schwefelmenge und Vulkanisation festgestellt werden. Die innere Stofflage wies in einzelnen Fällen ganz minimale Spuren von Kupfer auf. Der Draht war noch überall gut verzinnt und nur an ganz vereinzelten Stellen waren Kupferteile freigelegt. Die gebildete Menge Schwefelkupfer war außerordentlich gering. Im Kautschuk war Kupfer nicht nachweisbar. Bei den zersetzten Isolationsschichten konnte einwandfrei festgestellt werden, daß ein Fehler in der Mischung vorhanden war, der sich als ein Versehen beim Zuwiegen des Schwefels ermitteln ließ. An Gesamtschwefel war nur 0.6—0.9 Prozent zugegen, von dem nur ganz minimale Mengen frei vorhanden waren. Neben dem bereits erwähnten Angriff der Verzinnung und des Kupferleiters, konnte eine Wanderung von Schwefelkupfer in den den Draht umhüllenden Baumwollfaden, wie in die Isolierschicht ermittelt werden. Bei der zersetzten Isolierschicht war fast die ganze bindende Substanz aus der Mischung mit den Mineralien azetonlöslich und es verblieb ein vollkommen staubiges Pulver der anorganischen Füllstoffe Gutes Isoliermaterial zeigte 2,6 Prozent Azetonextrakt. Es wurden folgende Schlüsse gezogen: Es war eine ungenügende Schwefelmenge vorhanden und durch die Wärme der Vulkanisation wurde der Kautschuk depolymerisiert und der Schwefel lagerte sich nur teilweise an den Kautschuk an. In Gegenwart des depolymerisierten Kautschuks vermochten sich dann bei der langen Vulkanisationszeit und entsprechenden Erwärmung des Drahtes Schwefelkupfer zu bilden und in den Kautschuk vorzudringen. Auffallend bleibt, daß das Zinn den Angriff auf das Kupfer nicht zu verhindern vermochte und sich nur physikalisch in seinem Gefüge änderte. Das Schwefelkupfer hat dann sehr aktiv als Katalysator gewirkt und die vollkommene Oxydation des Kautschuks und Lockerung des Gespinstgefüges herbeigeführt Zum Schlusse geben die Verfasser noch Ratschläge für die Fabrikation, um derartige Schäden zu vermeiden. -ks-

Dichtungsplatten (Gummiztg. 28, S. 1284—1285, 1914).
Ueber Beschaffenheit von Dichtungsplatten für die verschiedenen Verwendungszwecke. -ks-

Maschinen und Apparate für die Gummiindustrie (Gummiztg. 28, S. 1299 u. f. 1914). -ks-

Die Fabrikation von Patentgummiplatten (Gummiztg. 28, S. 1343, 1914). -ks-

N. W. Barritt, Ueber Koagulation des Hevea-Milchsaftes und über den Einfluß derselben auf den „Nerv" des Kautschuks (Journ. of Soc. chem. Ind. Heft 6, 1914). -ks-

E. Bobeth, Ueber Leistungsverluste und statische Prüfung der Autobereifung (Gummiztg. 28, S. 1383—1384, 1914). -ks-

Asbest-Kautschukwaren (Gummiztg. 28, S. 1419—1420, 1914). Ueber Beschaffenheit und Fabrikation derartiger Waren. -ks-

R. Ditmar. Die für Bierschläuche verwendbaren und verwendeten Desinfektionsmittel (Gummiztg. 28, S. 1457—1459, 1914). -ks-

R. Mahrzahn. Die Entwicklung der Kautschukchemie in den letzten 5 Jahren (Gummiztg. 28, S. 1534—1536, 1914). -ks-

P. Hoffmann. Die Entwicklung der Maschinentechnik in der Gummi-Industrie seit dem Jahre 1911 (Gummiztg. 28, S. 1536—1538, 1914). -ks-

T. Frank u. Ed. Marckwald. Zerkleinerungsanlagen in der Kautschukverarbeitung (Gummiztg. 28, S. 1538—1540, 1914).
Ueber Maschinen zur Zerkleinerung von Altkautschuk und weichem, elastischem Zähmaterial. -ks-

R. Gaunt. Die Viskosität von Kautschuklösungen (Journ. of Chemic Soc. 1914, Nr. 9, Gummiztg. 28, S. 1545—1548, 1914).

Bezüglich des Werts von Viskositätsmessungen an Kautschuklösungen für die Bewertung von Rohkautschuk gehen die Ansichten der verschiedenen Forscher auseinander. Gaunt unternahm derartige Versuche mit Kulturhevea (mit Essigsäure koaguliert), fine hard Para, ausgeschleudertem Cartilloakautschuk, Funtumia cheets und Ceara biscuits. Die Arbeitsweise erfolgte in der von Fol angegebenen Weise. Als Lösungsmittel dienten Benzin, Aether, Petroläther, Toluol, Handelsxylol und Chloroform. Zunächst wurde die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Kautschuke sowie ihr Löslichkeitsgrad in verschiedenen Lösungsmitteln festgestellt. Die Viskositätsmessungen ergaben, daß die Viskosität von Kautschuken in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden ist. Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß Aether Lösungen von geringerer, Benzin und Chloroform hingegen von größerer Viskosität ergeben. Die Viskosität von Kautschuklösungen ändert sich beim Stehen, durch hohe Temperaturen wird sie schnell herabgesetzt, während eine gleichzeitige Einwirkung von Licht nicht von weiterem Einfluß zu sein scheint. Der Grad der Viskositätsverminderung wechselt mit der Zeitdauer der Erhitzung und ist im Anfange derselben größer als in der Folge der Temperatursteigerung. Weitere Versuche ergaben, daß die Viskositätsänderungen von Kulturheveslösungen in verschiedenen Lösungsmitteln beim Erhitzen verschieden sind. -ks-

Einiges über Stopfbüchsenpackungen (Gummiztg. 28, S. 1578 bis 1579, 1914). -ks-

F Frank u. Ed. Marckwald. Untersuchungsmethoden für Chlorschwefel (Gummiztg. 28, S. 1580—1581, 1914).

Die Untersuchung von Schwefelchlorür, das ja für die Kaltvulkanisation so wichtig ist, erfolgt noch vielfach nach der von Henriques angegebenen Arbeitsweise: Zersetzung des Chlorschwefels mit Wasser und Salpetersäure, Ermittelung des Chlorgehaltes und darauffolgende Berechnung des Gehaltes des Chlorschwefels an S_2Cl_2. Stets treten bei diesem Verfahren Verluste an Salzsäure auf, so daß man günstigstenfalls zu Werten von 96—97 Proz. Chlorschwefel gelangt. Die Verfasser gingen aus diesem Grunde zur Siedeanalyse über und beschreiben eine für diesen Zweck geeignete Apparatur. Fernerhin berichten sie über ein neuartiges chemisches Analysenverfahren Eine Menge von 0,2—0,5 g Schwefelchlorür wird in einem kleinen Wägekügelchen zusammen mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat in eine kleine Druckflasche mit eingeschliffenem Glasstopfen gebracht und durch Schütteln das Wägekügelchen zertrümmert. Nach Beendigung der Reaktion bei Wasserbadtemperatur erfolgt die Bestimmung der Chlorsilbermenge in bekannter Weise. Anforderungen, die an Chlorschwefel zu stellen sind, sind nach den Verfassern folgende: Spez. Gew. bei 15° C im Pyknometer bestimmt 1,680—1,690. Siedeskala: Es müssen von einer normalen Handelsware längstens innerhalb 4° C 95 ccm aus 105 ccm Füllung im beschriebenen Destillierapparat übergehen, nachdem vorher 5 ccm Zersetzungsprodukte und Vorlauf übergegangen sind. Aus dem abgekürzten Verfahren aus dem Chlorgehalt bestimmt, muß reines handelsmäßiges Schwefelchlorür mindestens 98,8 Proz. Schwefelchlorür enthalten. -ks-

R. Ditmar. Die Vulkanisation von Guttapercha-Harz (Gummiztg. 28, S. 1626, 1914).

Verfasser beobachtete, daß der Azetonextrakt bei Guttaperchasorten nach Abzug des freien Schwefels nach der Vulkanisation geringer ist als vorher. In dieser Richtung wurden nun Versuche an einer Maatchappij-Guttaperche unternommen, die zu folgenden Ergebnissen führten: Aus der Differenz zwischen dem ursprünglichen Harzgehalt der Rohguttapercha und dem nach 8stündiger Azetonextraktion verbleibenden Harzgehalt der vulkanisierten Guttapercha wurde die Menge des bei der Vulkanisation vom Schwefel gebundenen Harzes berechnet. Bis zu ca. 26 Proz. Schwefelzusatz zur Guttapercha steigt auch die Menge des vulkanisierten Harzes Ueber diesen Schwefelzusatz hinaus fällt merkwürdigerweise die vulkanisierte Menge des Harzes wieder ab. Es macht also den Eindruck, als ob sich das vulkanisierte Harz in einem Ueberschuß von Schwefel wieder auflöst, und daß diese erhaltene Lösung von vulkanisiertem Harz in Schwefel azetonlöslich ist. Es ergibt sich demnach, daß man aus der Azetonextraktion nach Abzug des freien Schwefels etc. durchaus keinen sicheren Rückschluß ziehen kann, wie groß der Harzgehalt der betreffenden verwendeten Guttaperchasorte war. -ks-

W. C. Schmitz. Ueber die unlöslichen Bestandteile des Kautschuks, deren Isolation und Charakterisierung (Gummiztg. 28, S. 1740—1741, 1914)

Verfasser war es früher gelungen, unter Anwendung von Pentachloräthan aus Para hard cure Stickstoffkörper zu isolieren, deren Stickstoffwert 11,8—12,8 Proz. betrug. Es gelang aber dem Verfasser nicht, eigentliche überzeugende Eiweißreaktionen zu erhalten. Später gelang es Spence, auf anderem Wege die unlöslichen Anteile von Parakautschuk mit 10—12 Proz. Stickstoff zu isolieren. Nachdem W. C. Schmitz einigen Einwendungen Spences gegen seine Arbeit widerlegt hat, äußert er die Ansicht, daß man beim Parakautschuk entsprechend dem Alter der Bäume und der Zapfung mit einem anderen Protein zu rechnen haben wird als mit verhältnismäßig jungen Pflanzen der Plantagen, die weit früher gezapft werden als die wild wachsenden Parastämme. Verfasser glaubt, daß die Rolle des Proteins im Parakautschuk vielfach überschätzt wird. Der N-haltige Bestandteil des Parakautschuks ist ein durch die Physiologie des Stoffwechsels der Pflanze bedingter Begleiter des Kautschuks und spielt allerhöchstens ein kolloidchemisch befördernde Rolle bei der Koagulation. Mit dieser Rolle erschöpft sich auch der Einfluß des Proteins auf die Qualität. Sicher ist die Rolle der Harze im Kautschuk weitaus wichtiger und einschneidender auf die Qualität als die hypothetische des Eiweißes. -ks-

Handelsformen des Kautschuks (Gummiztg 28, S. 1775—1776, 1914). -ks-

Schlauchreparaturen (Gummiztg. 28, S. 1816, 1914). -ks-

Bücher-Besprechungen.

Gewerbekunde und Holzbearbeitung. Band I.: **Technologie des Holzes.** Preis geb. Mark 2.—. Band II: **Die Werkzeuge und Maschinen der Holzbearbeitung.** Preis geb. Mark 2.40 von **Joseph Großmann**, Inspektor der Lehrwerkstätten und Leiter der technol. Kurse für Holzbearbeitung in München. Verlag von B. G. Teubner in Leipzig und Berlin.

Der erste Band behandelt das Holz als Rohmaterial im allgemeinen, zunächst den inneren Bau des Holzes und dessen chemische Zusammensetzung, dann die Eigenschaften des Holzes (allgemeine, mechanisch-technische, Einfluß der Feuchtigkeit auf das Holz). Das folgende Kapitel bringt einiges über die Dauerhaftigkeit des Holzes (Fäulzeit, Austrocknung, Imprägnierung), woran sich ein Abschnitt über Fehler und Krankheiten des Holzes bei noch gesunder bezw. kranker Holzfaser, holzzerstörende Pilze und Insekten anschließt. In dem Abschnitt „Das Holz als Handelsware" werden nacheinander das Voll- oder Ganzholz, das Schnittholz, das Spaltholz, Brennholz und Nutzreißig besprochen und die Preise für verschiedene Holzarten mitgeteilt. — Eine Uebersicht über die botanischen Verhältnisse, die geographische Verbreitung, die technischen Eigenschaften und die wichtigsten Verwendungsweisen von 40 verschiedenen Holzarten wird im sechsten Kapitel gegeben. Das Buch enthält 61 sehr instruktive Textabbildungen und am Schlusse sieben Tafeln mit 63 farbigen Abbildungen von Schnitten der wichtigsten in- und ausländischen Holzarten.

Band II (Werkzeuge und Maschinen) ist der Holzbearbeitung gewidmet. Von den Werkzeugen und Geräten werden zunächst die passiven (zum Abmessen, Anreißen, sowie zum Einspannen, Festhalten), dann die aktiven (formgebenden), besonders die Schneidwerkzeuge, besprochen. Bei den Maschinen finden wir zunächst die Kraftmaschinen, dann die Zwischenmaschinen (Transmissionen usw.) und vor allem die eigentlichen Arbeitsmaschinen beschrieben; von letzteren speziell die Sägemaschinen, Hobel- und Furnierschneidmaschinen, Fräsmaschinen, Bohrmaschinen, Stemmmaschinen, Holzdrehbänke, Schärf- und Schränkmaschinen, Schleifmaschinen, Universalmaschinen. Das dritte Kapitel behandelt die Arbeitsvorgänge Biegen und Pressen, sowie die dabei notwendigen Hilfsmittel, woran sich ein Abschnitt über Spänetransport- und Entstaubungsanlagen sowie Anlage der Trocken- und Leimwärmeapparate sowie der Wärmeplatten schließt. In einem Anhang wird eine mustergültige Anlage und Einrichtung einer Schreinerwerkstätte mit Maschinenbetrieb mitgeteilt.

Wir möchten die beiden Büchlein unseren Lesern bestens empfehlen, da ja die Verarbeitung mancher Kunststoffe der des Holzes ähnlich ist. -s.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12).

D. R.-Patent Nr. 276434 vom 2. VII. 1913. (Unions-Priorität vom 27. VI. 1913.) Wilhelm Eitner und Richard Kind in Wien. Verfahren zur Verbesserung und Konservierung von Leder und Lederwaren. Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet ein Verfahren zur Verbesserung und Konservierung von Leder, mag es nach welcher Methode immer gegerbt sein, welche darin besteht, daß das Leder mit Lösungen der bekannten harzartigen Kondensationsprodukte von Phenolen und Aldehyden mit oder ohne Zuhilfenahme von vulkanisierten Fetten oder Fettsäuren behandelt wird. Anstatt das Leder in ungeformtem Zustand dieser Nachbehandlung zu unterziehen, können ihr auch aus Leder gefertigte Gegenstände mit dem gleichen Erfolg unterworfen werden. Zur Ausführung des Verfahrens dienen vorzugsweise die durch Kondensation von Phenol mit Formaldehyd in Gegenwart saurer oder alkalischer Kondensationsmittel bezw. Salzen resultierenden harzartigen wasserunlöslichen Kondensationsprodukte bekannter Art. Als Lösungs- oder Dispersionsmittel werden insbesondere Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Trichloräthylen verwendet. Diesen Lösungen werden gegebenenfalls noch vulkanisierte Fette oder Fettsäuren beigemischt. Das Leder oder die zu behandelnde Lederware wird in das Bad eingelegt oder mit der Lösung bestrichen. Das Lösungs- oder Dispersionsmittel und das Mischungsverhältnis zwischen den Kondensationsprodukten und Fetten oder Fettsäuren richtet sich nach der Sorte, Gerbungsart und nach dem Gebrauchszweck des Leders. Die harzartigen Kondensationsprodukte werden von der Haut bezw. von dem Ledergewebe, welches gegerbt und aufgetrocknet wurde (in ähnlicher Weise wie die kolloidalen Gerbstoffe von der rohen Haut), aufgenommen. Bei diesem Vorgang dürfte wie beim Gerbprozeß die Adsorption eine sehr wesentliche Rolle spielen. Sicher ist, daß es sich nicht um bloße Füllung handelt. Es tritt vielmehr tatsächlich eine Bindung ein, da sich die Kondensationsprodukte nachträglich aus dem Leder nicht mehr auswaschen lassen. Durch die beschriebene Nachbehandlung wird das Leder in seiner Gebrauchsfähigkeit verbessert und konserviert, insbesondere auch gegen Verschimmeln und den Lederwurm geschützt. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel. (Patentklasse 22.)

D. R.-Patent Nr. 280377 vom 25. I. 1913. Badische Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Harzlacke. Die durch Behandeln von Benzylhaloiden oder deren Derivaten mit geeigneten Mitteln (wie Metalle oder Metallverbindungen) erhältlichen harzartigen Produkte werden in verdunstenden Lösungsmitteln (Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Zyklohexanon, Zyklohexanolazetat usw.) aufgelöst. Nach dem Verdunsten der Lösungsmittel hinterbleibt auf den damit bestrichenen Flächen ein fest anhaftendes, elastisches Häutchen, das allen Anforderungen, die man an einen Harzlack stellt, genügt und gegen Säure und Alkali widerstandsfähig ist. K.

D. R.-Patent Nr. 280376 vom 31. VII. 1913. Chemische Fabrik Buckau Abteilung Dubois & Kaufmann in Mannheim-Rhainau. Verfahren zur Herstellung von Lacken aus Nitrozellulose oder Harzen. Man verwendet Alkylkohlensäureäther als Lösungsmittel. Die neuen Lösungen bleiben dauernd absolut neutral und eignen sich auch zum Polieren von Zelluloidwaren und ähnlichen Produkten. K.

Britisches Patent Nr. 24135/1913. Dr. Hugo Bunzel in Heufeld (Oberbayern). Herstellung von Gelatine. Knochen werden mit Salzsäure mazeriert und sodann mit Natriumsuperoxyd oder Natriumperkarbonat oder den entsprechenden Perverbindungen anderer Alkalien oder Erdalkalien behandelt. Auf diese Weise soll der Entleimungsprozeß der Knochen, der sonst mit erheblichen Verlusten an Leimstoffen verbunden ist, vereinfacht werden. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1099336. Andrew J. Bishop in St. Paul (Minnesotta). Masse zum Füllen von Radreifen. Die Masse besteht aus einem gekochten Gemisch von Leim, Glyzerin, rohem Leinöl, Melasse und gepulvertem Kork. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1099382. Axel Krafting in Christiania, Norwegen (Norsk Tangsyndikat in Christiania). Verfahren zur Herstellung eines Klebmittels von heller Farbe aus Seegras. Die Stengel des Seegrases werden auf mechanischem Wege ihrer dunkel gefärbten Haut beraubt und dann mit Chemikalien zwecks Lösung ihrer klebenden Stoffe behandelt. K.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 279780 vom 10. I. 1914. Badische Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Verbesserung synthetischer kautschukartiger Substanzen. Bei der Polymerisation von Isopren oder seinen Homologen zu kautschukartigen Substanzen oder bei der Nachbehandlung derartiger Produkte erhält man unter Umständen je nach der benutzten Methode Körper, welche in Benzol ganz oder zum Teil unlöslich oder sehr schwer löslich sind und daher anscheinend zu hohe Polymarisationsstufen darstellen. Derartige Produkte sind nicht nur zur Herstellung von Kautschuklösungen ungeeignet, sondern zeigen in gewissen Fällen auch sonstige Nachteile, z. B. bleiben sie oft auf der Walze zu trocken und lassen sich daher auf ihr schlecht verarbeiten. Es wurde nun gefunden, daß sich derartige in Benzol nicht oder schwer lösliche synthetische kautschukartige Substanzen in leichter lösliche bezw. quellbare und leichter zu verarbeitende Produkte überführen lassen, wenn man sie mit organischen Säuren oder sauren Derivaten derselben, mit Ausnahme der Kernkarbonsäuren oder ihrer Derivate, behandelt. Die hierbei eintretenden chemischen und physikalischen Veränderungen lassen darauf schließen, daß vielleicht Produkte von weniger hoher Molekulargröße entstehen. Man kann die genannten Mittel in Gegenwart oder Abwesenheit von Verdünnungs- oder Lösungsmitteln verwenden und bei niedrigeren oder höheren Temperaturen arbeiten. Als kautschukartige Substanzen, welche für das vorliegende Verfahren in Betracht kommen, seien z. B. genannt die Produkte, welche durch Polymerisation von Butadienen mit Alkalimetallen in Gegenwart von Kohlensäure oder durch Autopolymerisation (vergl. Kondakow, Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 64, S. 109/110) entstehen, oder welche durch längeres Erhitzen der nach vorstehenden oder beliebigen anderen Polymerisationsmethoden erhaltenen Produkte bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck (z. B. gemäß den Verfahren der Patente 271849 und 272399) bis zur teilweisen oder völligen Unlöslichkeit in Benzol erhalten werden u. a. Die nach vorliegendem Verfahren erhaltenen Produkte können gewünschtenfalls, sei es zur völligen Entfernung etwaiger Beimischungen, sei es, um ihre Eigenschaften weiter zu verändern, nachträglich noch den in den Patenten 271849 und 272399 beschriebenen Behandlungen unterworfen werden. Beispiel: 50 Teile des nach Beispiel 2 der französischen Patentschrift 459005 erhältlichen Polymerisationsprodukts von Isopren werden mit 20 Teilen saurem weinsaurem Kalium auf der heißen Walze gemischt. Man steigert dann mittels gespannten Dampfes die Temperatur der Walzen auf 110 bis 120°, wobei im Verlauf einer viertel bis halben Stunde eine weiche Masse entsteht. Diese wird auf der warmen Walze mit schwach alkalischem Wasser

ausgewaschen und getrocknet. Es entsteht ein hellgraues Fell, welches beim Lagern an Elastizität noch gewinnt. Es ist im Gegensatz zu dem in Benzol unlöslichen Ausgangsmaterial in Benzol teils löslich, teils quellbar geworden. Durch weiter fortgesetzte Behandlung wird das Produkt weicher und zuletzt in Benzol vollständig löslich, so daß man es in der Hand hat, jeden gewünschten Löslichkeitsgrad zu erzielen. An Stelle von saurem weinsaurem Kalium kann man auch freie Weinsäure, Oelsäure, Zitronensäure, Phenoxyessigsäure u. a. verwenden. K.

D. R.-Patent Nr. 279835 vom 28. I. 1913. Badische Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von dem vulkanisierten Kautschuk ähnlichen Produkten. Im Patent 271 849 und seinem Zusatz 272 399 ist ein Verfahren beschrieben, die synthetisch erhaltenen kautschukähnlichen Produkte in neue, lagerbeständige, trockne und gut walzbare Produkte überzuführen, die sich also von den Ausgangsmaterialien in ihren Eigenschaften wesentlich unterscheiden. Es hat sich nun gezeigt, daß diese neuen Substanzen gut vulkanisierbar sind. Die erhaltenen Produkte sind den aus Naturkautschuk oder den aus üblichen synthetischen kautschukartigen Substanzen erhältlichen vulkanisierten Produkten, je nach den angewandten Arbeitsbedingungen, ähnlich oder von denselben verschieden. So können gemäß vorliegendem Verfahren z. B. bei Anwendung von etwa 8 Proz. Schwefel unter Umständen an Stelle der normalen, hellgrau gefärbten, auch schwarze Weichgummiprodukte erhalten werden, zu deren Darstellung sonst der Zusatz von Füll- und Färbematerialien erforderlich ist. Beispiel 1: 100 Teile des nach Beispiel 5 des Patents 271 849 aus Isopren dargestellten kautschukartigen Materials werden mit beispielsweise 10 Teilen Schwefel auf der Mischwalze gemischt und der aus der Mischung geformte Gegenstand in üblicher Weise in der Vulkanisierpresse oder sonst in geeigneter Weise vulkanisiert. Das Vulkanisierungsprodukt ist hellgrau. Beispiel 2: 100 Teile des nach Beispiel 2 der französischen Patentschrift 459005 aus Isopren hergestellten und gemäß Patent 271 849 umgewandelten kautschukartigen Materials werden mit 8 Teilen Schwefel gemischt. Wird diese Mischung zwei Stunden bei 2 Atm. in der Presse vulkanisiert, so resultiert ein hellgraues Produkt; wird die Vulkanisation bei 3 Atm. vorgenommen, so entsteht ein schön dunkel, fast schwarz gefärbter Weichgummi. Es können gleichzeitig die üblichen Farb- oder Füllmaterialien zugesetzt werden. Bei höheren Schwefelzusätzen, z. B. 30 bis 40 Prozent und entsprechend längere Vulkanisationsdauer oder Anwendung höherer Temperatur, erzielt man dem Ebonit ähnelnde Produkte. K.

D. R.-Patent Nr. 280317 vom 21. XI. 1913. Bohumil Jirotka in Berlin. Verfahren zur Beschleunigung des Austrocknens von geformten Holzstoffmassen. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschleunigung des Austrocknens von geformten Holzstoffmassen und besteht darin, daß man in diese Holzstoffmasse entweder beliebig geformte poröse Körper einbettet, oder daß man etwa vorhandene Hohlräume mit wasseraufsaugenden Substanzen ausfüllt. Das Verfahren wird in folgender Weise ausgeführt: Wenn man die Innenfläche der Metallformen mit in einzelnen Stücken hineingeworfenen und durch klopfartiges Bearbeiten zu einer zusammenhängenden Schicht verbundenen Holzstoff belegt und weitere feuchte Masse eingelegt hat, wird ein beliebig geformtes, vorzugsweise der Form des Formlings angepaßtes, gut ausgetrocknetes Füllstück eingedrückt, wobei letzteres infolge des Druckes die aufsteigende Flüssigkeit in sich aufnimmt und fortführt. Hierdurch wird die den genannten Füllkörper umgebende feuchte Holzstoffmasse bezw. der Ueberzug bedeutend schneller trocken, wobei außerdem dieser Ueberzug durch sein eigenes Schwinden den Kern einschließt und festhält. Auf diese Weise erhält man massive und schnell trocknende Gegenstände aus Holzstoff bezw. Holzstoffkompositionen. Als wasseraufsaugende Körper können getrockneter Holzstoff, Kreide, Gips o. dgl. zur Anwendung kommen. K.

D. R.-Patent Nr. 280368 vom 31. VII. 1913 (U. Pr. vom 22. VI. 1913). Albert Thode & Co. in Hamburg. Verfahren zur Herstellung geschmeidiger Platten aus faserigem Material. Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, faserige Materialien, sei es in schon zerfasertem Zustande, sei es in noch unzerfaserter Form (z. B. Lederabfälle), mit einer fetthaltigen Emulsion, der eventuell noch ein Bindemittel zugesetzt ist, so zu behandeln, daß sie sich zu zähen, nicht brüchigen Platten verarbeiten lassen. Insbesondere sollen nach dem Verfahren Kunstleder, Treibriemen, Seile und dergl. hergestellt werden. Nach der Erfindung werden die zu verarbeitenden Stoffe zunächst in eine Emulsion gelegt, die wasserlösliches Bohröl enthält. Unter dem Namen „Bohröl" kommt ein Oel in den Handel, das mit Wasser mischbar ist und in wässeriger Emulsion beim Abdrehen und Bohren von Metallen an Stelle des gewöhnlich üblichen Seifenwassers verwendet wird. Die Emulsion besteht zweckmäßig aus 1 bis 10 Prozent Bohröl und 99 bis 90 Prozent Wasser. Auch kann man in dieser Emulsion noch Leim oder ein sonstiges Klebe- oder Bindemittel auflösen. Auch kann man, je nach der Art des Fettgehaltes, den das fertige Produkt später haben soll, der Emulsion noch tierische Fette, wie Fischtran, Walfett, oder auch Oele zusetzen. In diese Emulsion werden die zu verarbeitenden Stoffe so lange gelegt, bis sie vollständig darin aufgeweicht und mit der fetthaltigen Emulsion imprägniert sind, wobei man den Vorgang durch Rühren unterstützen kann. Die aufgeweichten und mit Fett imprägnierten Stoffe werden alsdann in einen Holländer oder in einen Kollergang gebracht und darin so lange verarbeitet, bis sie in Fasern aufgelöst sind. Der Faserbrei wird dann auf einer Papier- oder Pappenmaschine oder in sonst geeigneter Art zu Tafeln verarbeitet, die erforderlichenfalls, besonders wenn es sich um die Herstellung von Kunstleder handelt, nachher noch in einer hydraulischen Presse gepreßt und vorher oder nachher getrocknet werden. Durch die dem Zerfasern vorhergehende Behandlung mit der fetthaltigen, wasserlöslichen Emulsion behält das Material seine faserige Struktur bei, so daß bei der späteren Verarbeitung ein Verfilzen stattfindet. Infolge dieser Verfilzung im Verein mit dem Umstand, daß die Fasern von dem Fett und dem eventuell zugesetzten Bindemittel innig durchdrungen sind, wird ein sehr geschmeidiges Produkt erzielt. Das Verfahren kommt hauptsächlich zur Herstellung von Kunstleder aus Lederabfällen aller Art in Betracht, jedoch können auch andere Stoffe in dieser Weise behandelt werden, z. B. Textilfasern, wie Jute, Hadern, Hanf und sonstige Pflanzenfasern, ferner Zellulose, Holzfaser, Kork, Gummi, Kamelhaare, Asbestfaser und dergl. K.

Britisches Patent Nr. 16033/1913. John Ferreol Monnot in Paris. Kautschukmasse. Widerstandsfähige, für Automobilreifen geeignete Massen werden erhalten, wenn man Paragummi, Schwefel, Bleiglätte, Magnesiumkarbonat, Kreide, Zinkoxyd und Rubin oder Korund mischt. K.

Belgisches Patent Nr. 261 724. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln und Elberfeld. Verfahren, die Vulkanisation des natürlichen oder künstlichen Kautschuks zu beschleunigen. Man vulkanisiert in Gegenwart von Piperidin, seinen Derivaten und Homologen. S.

Belgisches Patent Nr. 261870. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln und Elberfeld. Verfahren zur Herstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk ähnlichen Produktes. Man vulkanisiert das Polymerisationsprodukt des β-γ-Dimethylbutadiens in Gegenwart von Piperidin oder anderen aliphatischen Aminen. S.

Belgisches Patent Nr. 261 396. C. Lamberty in Berlin-Wilmersdorf. Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes. Formlinge aus Kautschuk und Eiweiß werden der Vulkanisation unterworfen. S.

Belgisches Patent Nr. 261288. Ph. Roder-Bruno Rabe, Akt.-Ges. in Wien. Künstlicher Schwamm und Verfahren zu seiner Herstellung. Man mischt eine konzentrierte Lösung eines Zellulosederivates mit faserigen Stoffen und leicht löslichen Körpern, legt dann die Masse in Wasser oder verdünnte Säuren, so dass sich durch Lösen der löslichen Stoffe Poren bilden und die Zellulose in Form einer schwammigen Masse gefällt wird. S.

Belgisches Patent Nr. 261 486. v. Starza Szolayski in Wien. Verfahren zur Herstellung eines Zelluloidersatzes. Leim oder Gelatine wird festgemacht durch ein Gemisch von Gelatine und Natronwasserglas und gehärtet durch ein Bad von Tannin. S.

Amerikanisches Patent Nr. 1098609. Jonas W. Aylsworth in East Orange (New Jersey). Verfahren zur Herstellung einer Kautschukmasse. Man vereinigt Kautschuk, ein Halogenderivat des Naphthalins (Chlornaphthalin), ein Vulkanisiermittel (Schwefel) und eventuell einen Füllstoff. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1101965. William Sanger in Orange (New Jersey). Verfahren zur Herstellung eines Korkersatzes. Man imprägniert weiches Holz, wie Fichtenholz mit (event. heißer) Salzsäure, entfernt die Säure von dem Holz und behandelt letzteres hierauf mit einer (eventuell heißen) Glyzerin-Wasserlösung. K.

Technische Notizen.

Zelluloidlösung als Klebemittel. (D. R.-Patent Nr. 276661.) „Ago" Lederkitt-Industrie-Gesellschaft m. b. H. in Triest. Es ist bekannt, Lösungen von Zelluloid als Klebemittel für die verschiedenartigsten Stoffe zu verwenden, und je nach der Beschaffenheit der zu verbindenden Stoffe ergibt dieser Klebstoff zufriedenstellende Wirkungen und eine mehr oder weniger feste Verbindung. Die Erfindung zielt darauf ab, die Lösung von Zelluloid in Azeton als Klebstoff für Leder, namentlich zur Verbindung der Lederstücke bei der Herstellung von Schuhwerk, geeigneter zu machen. Für diesen Zweck ist ein Klebemittel von außergewöhnlichen Eigenschaften erforderlich, das die Fähigkeit besitzt, die verbundenen Lederstücke sicherer zusammenzuhalten, als wenn sie genäht oder genagelt wären. Das Klebemittel muß in sich zwei Eigenschaften vereinigen, und zwar muß es eine erhebliche Leichtflüssigkeit besitzen und außerdem einen ziemlich reichlichen Gehalt an festem Klebstoff haben, derart, daß eine einzige dünne Schicht der Lösung genügt, um den gewünschten Erfolg herbeizuführen.

Zelluloidlösungen haben bekanntlich den Nachteil einer großen Zähflüssigkeit. Wenn eine Lösung von Zelluloid in Azeton oder anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln bergestellt wird, so ist es nicht möglich, einen für die oben angegebenen Zwecke genügend flüssigen Stoff herzustellen, der mehr als 16 bis 18 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile Azeton enthält, da bei einer Erhöhung des Zelluloidgehaltes die erhaltene Flüssigkeit nicht mehr imstande ist, zwischen die Fasern des Leders einzudringen; alsdann gelingt die Ausführung der Verbindung nicht mit genügendem Erfolg.

Um eine sehr leichtflüssige Lösung, die zu dem gedachten Zwecke geeignet ist, jedoch einen größeren prozentualen Gehalt an Zelluloid hat, herzustellen, wird gemäß vorliegender Erfindung beispielsweise folgendes Verfahren angewendet:

In einen eisernen, hermetisch verschließbaren Behälter wird eingefüllt: 100 kg chemisch oder technisch reines Azeton, 20 bis 30 kg Zelluloid und 0,5 bis 2 kg Oxalsäure. Nachdem der Behälter luftdicht verschlossen worden ist, werden die in ihm enthaltenen Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur mittels Rührwerke ununterbrochen oder mit Ruhepausen während 12 bis 24 Stunden gemischt.

Das erhaltene Produkt kann sofort benutzt oder in luftdicht verschlossenen Gefäßen beliebig aufbewahrt werden. Es entspricht vollkommen dem bestimmten Zwecke und stellt einen bemerkenswerten Fortschritt gegenüber allen Klebstoffen mit Zelluloidbasis, die bisher angewendet worden sind, dar, nicht nur in bezug auf die Ersparnis an Zeit und Material, die sich bei der Anwendung zeigt, sondern auch, weil es bei Gegenwart von Metallen und besonders von Messing nicht koaguliert, welche Eigenschaft die bekannten Lösungen von Zelluloid in Azeton nicht aufweisen. Diese Wirkung des Zusatzes von Oxalsäure ist besonders deshalb von Bedeutung, weil das Klebemittel in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt und durch Druck verteilt und aufgetragen werden muß, da die Lösungsmittel für Zelluloid sämtlich sehr rasch verdampfen. Es ist also nicht zu umgehen, daß die Lösung mit Metallteilen in Berührung kommt.

Aehnliche Wirkungen wie die Oxalsäure, wenn auch in etwas geringerem Grade, bringen andere feste oder kristallisierbare organische Säuren, z. B. Weinsäure und Zitronensäure, hervor, die deshalb als Ersatzmittel dienen können. Es können dabei ähnliche Verhältnisse für die Mischung gewählt werden. Die Anwendung von festen organischen Säuren, die sich im Azeton leicht auflösen, ergibt ein von Wasser und anderen schwer verdampfenden Flüssigkeiten freies Gemisch, weshalb das rasche Eintrocknen des Klebstoffes nicht behindert wird, denn es ist auch nur das leicht verdampfende Azeton vorhanden. Die organische Säure bleibt als fester Rückstand in dem getrockneten Klebstoff. Hierzu kommt, daß der Zusatz auch keine unerwünschte Verdünnung der Lösung herbeiführt, wie manche als Lösungsmittel verwendete flüssige Säuren. Die Wirkung der genannten organischen Säuren ist zum Teil sehr erheblich, namentlich bringt Oxalsäure eine elf- bis zwölfmal größere Leichtflüssigkeit als die der reinen Zelluloidlösung hervor.

Verfahren zur Herstellung von Kunstleder und ähnlichen Produkten. (D. R.-Patent Nr. 277 263.) Dr. Leon Lilienfeld in Wien. Als weich und elastisch machende Mittel bei der Herstellung von Nitrozellulose- bezw. Zelluloidkunstleder werden bisher hauptsächlich Oele und Fette bezw. Derivate, insbesondere aber Rizinusöl, verwendet.

Diese Verfahren haben folgende Nachteile:

Die Oele und Fette, insbesondere aber das Rizinusöl, erteilen dem Kunstleder einen unangenehmen Geruch, welcher im Laufe der Zeit proportional zu dem Ranzigwerden der Oele und Fette, besonders aber des Rizinusöls, an Intensität gewinnt. Ferner ist die Haltbarkeit der mit Hilfe von Fetten und Oelen, insbesondere Rizinusöl, hergestellten Nitrozellulose- bezw. Zelluloidkunstleder beim Lagern begrenzt. Die Ueberzugsschichten solcher Kunstleder pflegen im Laufe der Zeit steif, brüchig und spröde zu werden. Die Widerstandsfähigkeit solcher Leder gegen Hitze ist auch eine geringe; schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit werden sie in der Hitze steif und brüchig. Die weichmachende Fähigkeit der Oele und Fette, insbesondere des Rizinusöls, ist also eine beschränkte; erhöht man aber ihren Gehalt, so leidet darunter das Haften der Schichten an der Unterlage. Mit anderen Worten: Die Schichten werden abschabbar. Da die Oele und Fette kein Lösungsvermögen für Nitrozellulose bezw. Zelluloid haben, so braucht man ferner zur Darstellung solcher Leder erhebliche Mengen an flüchtigen und kostspieligen Lösungsmitteln.

Eine abwechselnde Schichtengebung von Nitrozellulose und Viskose (Zellulosexanthogenat) ist aus dem Grunde bei der Anwendung von Oelen und Fetten, insbesondere Rizinusöl, als weichmachende Mittel ausgeschlossen, weil solche Schichten auf Viskose nicht haften und umgekehrt.

Es wurde gefunden, daß der vollkommene oder teilweise Ersatz der Oele und Fette, insbesondere des Rizinusöls, durch diejenigen Ester der Phenole, welche noch bei 0° C flüssig bleiben, alle obigen Nachteile aus der Welt schafft und außerdem noch neue Vorteile mit sich bringt.

Vor allen Dingen ist die weichmachende Fähigkeit dieser Ester der Phenole eine viel größere, als diejenige der Oele und Fette, insbesondere des Rizinusöls, so daß die nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Kunstleder weicher, geschmeidiger, kratz- und reibechter sind als die nach den bisherigen Verfahren hergestellten. Die mit Hilfe solcher Ester der Phenole hergestellten Nitrozellulose- bezw. Zelluloidleder sind fast geruchlos, werden beim Lagern weder steif noch brüchig und halten Temperaturen von 100° C tadellos aus, ohne Steifheit oder Sprödigkeit zu zeigen. Ein weiterer Vorteil ist, daß die obigen Bedingungen entsprechenden Ester der Phenole an sich Lösungsvermögen für Nitrozellulose besitzen und dadurch die Mengen der anzuwendenden flüchtigen Lösungsmittel herabsetzen. Ein weiterer wichtiger Vorteil ist, daß aus Nitrozellulose bezw. Zelluloid und solchen Phenolestern bestehende Schichten auf Viskose, insbesondere aber auf Viskose im Gemisch mit den nach dem Patente 246443 hergestellten Produkten, gut haften, und daß Schichten aus Viskose im Gemisch mit den genannten Produkten auf aus Nitrozellulose bezw. Zelluloid und den Estern der Phenole, die bei 0° C flüssig bleiben, bestehenden Schichten ebenfalls haften.

Diese aus abwechselnden Schichten von einerseits Nitrozellulose bezw. Zelluloid und Estern der Phenole, die bei 0° C flüssig bleiben, und von andererseits Gemischen aus Viskose und Produkten, die man durch Erhitzen von aromatischen Aminen mit chinesischem Holzöl und mit einem Kondensationsmittel erzielt, bestehenden Kunstleder bezw. Wachstuchersätze, sind technisch wertvolle Produkte, die sich durch außerordentliche Weichheit, Geschmeidigkeit und Glanz, sowie Wohlfeilheit auszeichnen.

Zur Ausübung des Verfahrens wird Zelluloid oder dessen Ersatzprodukte in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und dieser Lösung ein Ester der Phenole, der bei 0° C flüssig bleibt, zugesetzt. Als besonders geeignet hat sich das o-Trikresylphosphat erwiesen. Diese Lösung wird nun entweder für sich oder im Gemisch mit geeigneten Bindemitteln (wie z. B. Azetylzellulose, Formylzellulose, Kautschuk, Guttapercha, trocknende Oele u. dgl.) oder mit Füllstoffen (wie z. B. Ledermehl, Korkpulver, Asbest, Schlämmkreide, Kaolin usw.) oder Pigmenten oder Farbstoffen oder auch anderen weichmachenden Mitteln (wie Oele, Fette, insbesondere Rizinusöl, Glyzerin, Zucker, Seifen u. dgl.) auf geeignete Unterlagen, wie Textilgewebe oder Papier oder Vließe von Hand oder mit geeigneten Maschinen aufgetragen oder aufgewalzt. Der Auftrag kann in einer oder mehreren Schichten geschehen. Trägt man die Masse in mehreren Schichten auf, so kann man den Gehalt der einzelnen Schichten an Nitrozellulose bezw. Zelluloid oder Estern der Phenole, die bei 0° flüssig bleiben, oder an beiden abändern.

Da die Nitrozellulose bezw. das Zelluloid schon mit den Estern der Phenole, die bei 0° C flüssig bleiben, allein bei gutem Kneten auftragsfähige bezw. aufwalzbare Auftragsmassen bezw. Pasten gibt, so kann man auch von der Verwendung flüchtiger Lösungsmittel Abstand nehmen oder deren zugesetzte Mengen recht niedrig wählen.

Die Darstellung der rohen oder gereinigten Viskose wird als bekannt vorausgesetzt.

Die Gemische von Viskose mit den aus chinesischem Holzöl, den aromatischen Aminen und einem Kondensationsmittel erzielten Produkten werden in der Weise hergestellt, daß man rohe oder in bekannter Weise, z. B. durch Behandlung mit Kochsalz, Salmiak oder Ammoniumsulfat oder anderen Salzen oder mit Kohlensäure oder mit Alkoholen oder mit Natriumbisulfit oder mit schwefliger Säure oder mit schwachen Säuren und anderen wasserentziehenden Mitteln usw. gereinigte Viskose oder ein gelöstes Schwermetallsalz davon (z. B. die in Alkalien oder Ammoniak lösliche Zinkverbindung) mit den Produkten aus chinesischem Holzöl, aromatischen Aminen und einem Kondensationsmittel durch Rühren oder Kneten vermischt. Als vorteilhaft hat sich erwiesen, diese Mischung so vorzunehmen, daß man die Produkte aus chinesischem Holzöl und aromatischen Aminen in gelöstem Zustande der Viskose zusetzt.

Ganz besonders geeignet für diesen Zweck ist eine mit Hilfe von basischen Stoffen (Alkalien, Ammoniak u. dgl.), Seifen oder Alkali- bezw. Ammoniumsalzen der Sulfofettsäuren (Türkischrotöl, Türkonöl u. dgl.) und Wasser hergestellte Lösung oder Emulsion solcher Produkte. Die Mischung von Viskose mit dem Produkt aus chinesischem Holzöl und aromatischen Aminen wird nun bei Gegenwart oder Abwesenheit von Farbstoffen oder Pigmenten oder Füllstoffen (wie Ledermehl, feingepulverter Kork, Asbest, Zinkweiß, Schlämmkreide usw.) und bei An- oder Abwesenheit von anderen Bindemitteln (z. B. Leim, Eiweiß, Kautschuk, Harze, trocknende Oele usw.) oder weichmachenden Mitteln (Glyzerin, Zucker, Seifen, Oele usw.) abwechselnd mit Nitrozellulose bezw. Zelluloid und Estern der Phenole, die bei 0° C flüssig bleiben, schichtweise auf die entsprechenden Unterlagen (Gewebe, Papier u. dgl.) mittels Hand oder mit Hilfe von Maschinen aufgetragen.

Nach erfolgtem Trocknen werden die so erzielten Produkte zwecks Unlöslichmachung der Viskose entweder abgelagert oder mit Stoffen behandelt, welche die Viskose unlöslich machen oder der Einwirkung des Dampfes oder der trockenen Hitze ausgesetzt. Ist man von einer Viskose ausgegangen, welche noch Verunreinigungen enthält, dann ist zum Schluß noch ein Waschprozeß notwendig, welcher darin besteht, daß man das Produkt mit Wasser allein oder mit Wasser und Säuren behandelt.

Man kann aber auch so vorgehen, daß man die entsprechenden Unterlagen mit dem Gemisch aus Viskose und dem Produkt aus chinesischem Holzöl und aromatischen Aminen versieht, die Viskose unlöslich macht und in bekannter Weise von den Verunreinigungen befreit, trocknet und dann erst die Schicht aus Nitrozellulose bezw.

Zelluloid und den Estern der Phenole, die bei 0° C flüssig bleiben, aufbringt.

Sowohl die mit Nitrozellulose bezw. Zelluloid allein als auch die mit Hilfe von Nitrozellulose und den Gemischen von Viskose mit den Produkten aus chinesischem Holzöl und aromatischen Aminen hergestellten Kunstleder können schichtweise oder nach Beendigung satiniert bezw. kalandert werden. Die vollkommen fertigen Kunstleder kann man durch Pressen oder Gauffrieren mit beliebigen Ledernarben oder Mustern versehen.

Ausführungsbeispiele:

Stammlösung 1. 60 Gewichtsteile Alkohol, 30 Gewichtsteile Azeton, 10 Gewichtsteile pulverförmiges Zelluloid, 10 Gewichtsteile o-Trikresylphosphat.

Stammlösung 2. 60 Gewichtsteile Alkohol, 30 Gewichtsteile Azeton, 10 Gewichtsteile pulverförmiges Zelluloid, 5 Gewichtsteile o-Trikresylphosphat.

Stammlösung 3. 40 Gewichtsteile Eisessig, 60 Gewichtsteile Alkohol, 12 Gewichtsteile pulverförmiges Zelluloid, 12 Gewichtsteile o-Trikresylphosphat.

Stammlösung 4. 60 Gewichtsteile Alkohol, 30 Gewichtsteile Azeton, 10 Gewichtsteile pulverförmiges Zelluloid, 10 Gewichtsteile Kreosotphosphat.

Stammlösung 5. 60 Gewichtsteile Alkohol, 30 Gewichtsteile Azeton, 10 Gewichtsteile pulverförmiges Zelluloid, 10 Gewichtsteile Kreosotkarbonat.

Stammlösung 6. 60 Gewichtsteile Alkohol, 30 Gewichtsteile Azeton, 10 Gewichtsteile pulverförmiges Zelluloid, 10 Gewichtsteile Kreosotoleat.

Stammemulsion 7. 1000 Gewichtsteile eines Körpers, dargestellt durch Erhitzen von 100 Gewichtsteilen chinesischem Holzöl mit 200 Gewichtsteilen o-Toluidin und 11 Gewichtsteilen Zinkchlorid, Auswaschen mit Wasser und Trocknen, werden unter Rühren oder Kneten auf Wasserbadtemperatur gebracht und dann 550 Gewichtsteile Natron-Türkischrotöl von etwa 40 bis 55 Prozent Trockenrückstand und 6 bis 10 Prozent Asche in mehreren Portionen zugesetzt. Dann werden 60 Gewichtsteile einer Natronlauge von 50° B. in mehreren Portionen eingetragen und schließlich die Masse unter Kneten mit 800 Gewichtsteilen Wasser verdünnt. Die fertige Lösung bezw. Emulsion kann dann, um sie von Verunreinigungen zu befreien, koliert werden.

Stammlösung 8. 100 Gewichtsteile Stammemulsion 7 werden mit 40 bis 50 Gewichtsteilen einer Rohviskose mit einem Gehalt von 13 Prozent Zellulose gut vermischt.

Stammlösung 9. 100 Gewichtsteile Stammemulsion 7 werden mit 75 bis 100 Gewichtsteilen Rohviskose mit einem Gehalt von 13 Prozent Zellulose gut vermischt.

Kunstleder 1. Stammlösung 1 wird mit einem Pigment (z. B. Ruß oder mit einem Lack o. dgl.) versetzt und in einer oder in mehreren Schichten auf ein entsprechendes Textilgewebe aufgetragen. Arbeitet man mit mehreren Schichten, so kann man zwischen den einzelnen Schichten satinieren bezw. kalandern. Das Pigment kann man auch von vornherein mit dem o-Trikresylphosphat anreiben.

Kunstleder 2. 1. Schicht (Unterpräparation): Stammlösung 1. 2. Schicht (bestehend aus einem bis sechs Ueberzügen): Stammlösung 1 unter Zusatz eines Pigmentes oder Farbstoffes. 3. Schicht (Lackschicht): Stammlösung 2.

Kunstleder 3. Stammlösung 4 wird mit einem Pigment (z. B. mit Ruß oder mit einem Lack o. dgl.) vermischt und in einer oder in mehreren Schichten auf ein entsprechendes Textilgewebe aufgetragen.

Kunstleder 4. Stammlösung 5 wird mit einem Pigment (z. B. mit Ruß oder mit einem Lack o. dgl.) versetzt und in einer oder in mehreren Schichten auf ein entsprechendes Textilgewebe aufgetragen.

Kunstleder 5. Stammlösung 6 wird mit einem Pigment (z. B mit Ruß oder mit einem Lack o. dgl.) verezt und in einer oder in mehreren Schichten auf ein entsprechendes Textilgewebe aufgetragen.

Kunstleder 6. 1. Schicht (bestehend aus einem bis sechs Ueberzügen): Stammlösung 8 oder 9 unter Zusatz von einem Pigment, Lack oder Farbstoff. 2. Schicht (bestehend aus einem bis drei Ueberzügen): Stammlösung 1 oder 3. Nach vollkommenem Trocknen wird das Kunstleder mit einer 5 bis 10prozentigen Salz- oder Schwefelsäure behandelt, dann gründlich ausgewaschen und nochmals getrocknet.

Kunstleder 7. 1. Schicht (bestehend aus einem bis sechs Ueberzügen): Stammlösung 8 oder 9. Nach dem Trocknen wird das Kunstleder entweder mit Dampf oder einer 5 bis 10prozentigen Mineralsäure behandelt, gründlich ausgewaschen und getrocknet, worauf dann die 2. Schicht (bestehend aus einem bis drei Ueberzügen) mit der Stammlösung 1 oder 3 gegeben wird.

Kunstleder 8. 1. Schicht (bestehend aus einem bis vier Ueberzügen): Stammlösung 8 oder 9. 2. Schicht (bestehend aus einem bis drei Ueberzügen): Stammlösung 1 oder 3. 3. Schicht (bestehend aus einem bis drei Ueberzügen): Stammlösung 8 oder 9. 4. Schicht (bestehend aus einem bis drei Ueberzügen): Stammlösung 1 oder 3.

Auch dieses Kunstleder muß, da es Viskose enthält, entweder mit Dampf oder mit einer Mineralsäure o. dgl. behandelt und ausgewaschen werden.

Alle Kunstleder von Nr. 1 bis 8 kann man entweder am Schluß oder zwischen den einzelnen Schichten kalandern bezw. pressen und schließlich mit einer beliebigen Ledernarbe oder mit einem beliebigen Muster versehen.

Die Ueberlegenheit des Verfahrens gegenüber den bisherigen in bezug auf die Haltbarkeit ergibt sich z. B. aus folgendem Versuche:

Es wurde Kunstleder Nr. 1 und 2 gleichzeitig mit zwei Kunstledern erhitzt, die genau nach dem Verfahren des Kunstleders Nr. 1 und 2, jedoch mit dem Unterschiede hergestellt waren, daß an Stelle des o-Trikresylphosphats reines Rizinusöl zur Verwendung gelangte. Die vier Kunstleder wurden dann bei Luftzutritt auf 100 bis 105° C. erhitzt, wobei sich folgendes herausstellte:

Während die Kunstleder 1 und 2 auch nach 14 Tagen (nach dieser Zeit wurde die Beobachtung unterbrochen) keinerlei wie immer geartete Veränderung zeigten, indem Aussehen, Weichheit, Griff und Reibechtheit gänzlich gleich blieben, wurden die zwei gleichen, mit Hilfe von Rizinusöl hergestellten Leder schon nach 17½ Stunden hart und brüchig. Nach 29 Stunden brachen sie beim Ziehen auseinander und nach 53 Stunden pulverte die Schicht beim Reiben gänzlich ab.

Beim Verarbeiten von Lederabfällen zu Kunstlederpappen geht durch das Auslaugen mit Wasser der Ledergeruch zum größten Teil verloren. Bekanntlich entsteht der eigenartige Geruch des Leders beim Gerbprozeß, bei welchem eine Umsetzung bezw. Zersetzung der in der tierischen Haut enthaltenen Salze durch den Gerbstoff in Gegenwart von Säurebildnern (zuckerartige Stoffe) eintritt; ist dieser spezifische Geruch bei den Pappen durch Auslaugen mit Wasser entfernt worden, so kann er höchstens durch einen erneuten Gerbprozeß wiederhergestellt werden. Nun kommt es hierbei aber sehr auf die Herstellungsart der Kunstlederpappen an. Jeder Gerbstoff ist hierfür nicht geeignet, gewöhnlich aber dürfte ein vegetabilischer Gerbstoff in Frage kommen; der Erfolg ist indes keineswegs sicher. Man kann einen Versuch mit einer Nachgerbung mittels einer Gerbstofflösung machen, bestehend aus einer Lohbrühe, mit einem Zusatz von 2 bis 5 Prozent Tonerdeazetat oder mit Kochsalzzusatz. Das Kochsalz dient hier mehr zum Geschmeidighalten der Kunstlederpappen. Auf 4 Liter Gerbstofflösung wären etwa 150 Gramm Kochsalz zu nehmen.

Schleif- und Polliertrommeln für Massenartikel aus Kunsthorn „Marke Galalith". Meistens werden runde Schleiftrommeln verwendet; in neuerer Zeit hat man sich auch mehr als früher den acht- bezw. sechseckigen Roll- und Scheuerfässern zugewandt, die entweder zentrisch um ihre Achse oder auch um eine versetzte Achse sich drehten; man nimmt vorteilhaft eine Umdrehungszahl von 40 bis 50 Touren pro Minute an. Den ganzen Pollerprozeß kann man einteilen in Schleifen und Pollieren. Im ersteren Falle werden die zu glättenden Gegenstände mit mittelkörnigem Schleif- oder Bimssteinpulver während etwa 24 Stunden getrommelt. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man die Schleifdauer um ein Drittel abkürzt, die Gegenstände abputzt und dann mit etwas feinerem Schleifpulver nochmals etwa 4 bis 6 Stunden weiter schleift. Beim Wechsel ist darauf aber zu achten, daß von dem gröberen Schleifpulver nichts mehr in der ebenfalls gereinigten Schleiftrommel zurückbleibt, da sonst die Waren nicht rein ausgeschliffen werden. Da anscheinend ein solches Verfahren mehr Zeitaufwand erfordert, so kommt man doch aber bei der darauf folgenden Hochglanzscheuerung schneller zum Ziel, erreicht also schneller eine feine Politur. Vorteilhaft erweist sich in größeren Betrieben die Einrichtung mehrerer Schleiftrommeln, in welchen eben die verschiedensten Körnungen von Schleifmitteln vorhanden sind, da man dann das Reinigen der Scheuertrommeln entbehren kann. Sind die Gegenstände auf diese Weise vorgeschliffen, so werden sie weiter mit Schlemmkreide, Wiener Kalk und sonstigen Pollermitteln wie Sägespänen, Leder- oder Tuchabfällen in einem anderen Scheuerfaß auf Hochglanz poliert. Von einer Besprechung der bekannten Scheuerfässer glauben wir, da solche genügend bekannt sein dürften, absehen zu können, wir wollen nur darauf aufmerksam machen, daß man bei den achteckigen Trommeln, welche auf der Achse versetzt laufen, noch weitere schleifende Bewegung erreichen kann, wenn man im Innern der Trommel Widerstände anbringt, die in Gestalt eines kleinen im rechten Winkel zur Längsrichtung der Trommel stehenden Brettes die Gegenstände untereinander werfen müssen. Gut ist es, wenn diese Bretter so angeordnet sind, daß sie eine Spirallinie, allerdings mit Unterbrechung, ergeben. Von diesem Prinzip ausgehend, haben auch die Amerikaner Scheuerfässer konstruiert, bei denen sich nicht nur die Trommel dreht, sondern wo zu gleicher Zeit auch durch eine im Innern der Trommel angebrachte sich drehende Schnecke das Schleifgut sowie die zu schleifenden Gegenstände in ununterbrochener Bewegung gehalten werden. Die Einrichtung einer derartigen Scheuertrommel ist folgende: Die sechs- bezw. achteckig gehaltene Trommel ist in einem Lagerarm, welcher an einem mit vier Füßen versehenen Ständer befindlich ist, drehbar um ihre eigene Achse gelagert. Die Stellung der Trommel ist im Winkel von 45° zur Horizontalebene. Die Achse der Trommel, welche auf beiden Seiten des Lagerarms in Lagern läuft, ist durchbohrt, so daß sich die Trommel, angetrieben durch ein Winkelzahnrad, um sich selbst dreht, während von der entgegengesetzten Seite die die innere Achse umgebende Schnecke sich wieder durch besonderen Antrieb so bewegt, daß die Schnecke die Ge-

genstände sowohl als auch das Schleifmittel ununterbrochen nach oben wickeln muß. Hierdurch wird erreicht, daß die zu schleifenden Gegenstände nicht nur eine drehende Bewegung erhalten, sondern auch eine Längsbewegung; hiebei fallen aber die kleinen Gegenstände immer an den von der Schnecke nicht berührten Stellen wieder nach unten, so daß von einem Festlagern derselben oder gar einem Verkleben keine Rede sein kann. Durch die eigene Schwere der Ware ist diese immer bestrebt, nach unten zu fallen. Statt der eckigen oder runden sich bewegenden Trommeln hat man auch versucht, die Scheuerung der kleinen Gegenstände in sich hin und her bewegenden Kästen oder runden Behältern zu erreichen, die Erfolge sind aber nicht ermutigend gewesen. Bedeutend besser haben sich die quadratisch gebauten Kästen bewährt, bei denen die Achse durch zwei gegenüberliegende Ecken ging und bei denen im Innern noch Hemmungen angebracht waren, welche das Uebereinanderwerfen der Gegenstände bezwecken sollten. Die Geschwindigkeit der Trommeln muß immer so gewählt werden, daß auch ein Rollen oder Fallen der Gegenstände stattfindet. Ist dies nicht der Fall, so kann auch von einem Schleifen keine Rede sein. Die Erfahrung spielt hiebei eine große Rolle, da insbesondere auch je nach dem verwendeten Schleifmittel eine schnelle oder weniger schnelle Bewegung vorhanden sein muß. Das Schleifmittel muß immer dem zu schleifenden Materiel oder auch den Formen, welche das Material hat, angepaßt sein. Mancher Mißerfolg, der bei jeder Neueinrichtung nicht zu vermeiden ist, wird häufig in ganz anderen Gründen gesucht, als wie dort, wo er wirklich liegt. (Nach „Gelalith".)

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

8 m. F. 38 140. Verfahren zum Färben von Nitrozellulose. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 3. II. 14.

22 g. P. 28 815. Verfahren zur Herstellung haltbarer, das heißt sich nicht entmischender und zur Erzielung unveränderlicher elastischer Anstriche, Imprägnierungen usw. geeigneter Emulsionen aus wässerigen Lösungen von Leim und ähnlichen Kolloiden. — Wladimir Plinatus, Zuffenhausen bei Stuttgart. 9. V. 12.

29 b. V. 11 585. Verfahren zur Herstellung von Fäden, Films oder Platten; Zusatz zu Patent Nr. 274 550. — Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld. 15. IV. 13.

29 b. V. 12 177. Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden aus frischer, nicht gereinigter Viskose mittels Mineralsäure. — Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld. 26. XI. 13.

22 h. R. 38 329. Verfahren zur Herstellung von Oellacken aus Kopalharz und fetten Oelen. — Reichhold, Flügger & Boecking, Hamburg. 7. VII. 13.

29 b. D. 29 058. Verfahren zur Herstellung von Kunstseide, künstlichen Fäden oder Films aus primären Lösungen der Azetatzellulose. — Ernst Dammann, Berlin-Tempelhof. 11. VI. 13.

22 i. C. 24 143. Verfahren zur Herstellung von Harzkittmassen. — Cefke-Gesellschaft m. b. H., Biebrich a. Rh. 27. XI. 13.

29 b. R. 39 855. Verfahren zur Isolierung und Spinnbarmachung der in der Rinde der Nesselpflanze enthaltenen Faser. — Dr. Oswald Richter und Friedrich Pick, Wien. 6. II. 14.

8 k. K. 59 643. Verfahren zum Imprägnieren von Spindelschnuren. — Fa. H. Wilhelm Knoll, Mylau i. V. 29. VII. 14.

22 h. St. 19 374. Verfahren zur Herstellung von Lösungen der Azetylzellulose. — Badische Anilin- und Soda-fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 15. I. 14.

28 a. G. 40 006. Verfahren zur Gerbung, Imprägnierung usw. von Stoffen. — Elektro-Osmose, Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft), Frankfurt a. M. 19. IX. 13.

28 a. G. 40 776. Verfahren zur Gerbung, Imprägnierung usw. von Stoffen; Zusatz zu Anmeldung G. 40 006. — Elektro-Osmose, Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft), Frankfurt a. M. 7. I. 14.

38 h. 281 331. Verfahren zur Herstellung nicht explosibler Präparate, insbesondere für die Zwecke der Holzkonservierung. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 20. X. 12.

38 h. 281 332. Verfahren zur Herstellung nicht explosibler Präparate, insbesondere für die Zwecke der Holzkonservierung; Zusatz zu Patent Nr. 281 331. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 6. XI. 12.

Erteilungen:

39 b. 280 959. Verfahren zur Darstellung von Kautschuk. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln a. Rh. 21. III. 12. Priorität aus der Anmeldung in Großbritannien vom 14. VII. 11. anerkannt.

8 i. 281 302. Verfahren zum Wasserdicht- und Kernigmachen von Kunstleder; Zusatz zu Patent Nr. 276 553. — Conrad Krug, Kervenheim bei Kevelaer und Heinrich Böllert, Duisburg. 22. IV. 14.

8 m. 281 303. Verfahren zum Reinigen von Gebrauchsgegenständen aller Art; Zusatz zu Patent Nr. 267 659. — Fa. Karplus & Herzberger, Berlin. 27. VIII. 13.

8 m. 281 304. Verfahren zum Färben von Kunstleder aus mit Zelluloseverbindungen, insbesondere Nitrozellulose oder Zelluloid imprägnierten Stoffbahnen. — Eduard Girsik, Wien. 28. XII. 13.

39 b. 281 262. Verfahren zur Herstellung plastischer oder elastischer Massen; Zusatz zu Patent Nr. 277 653. — Julius Stockhausen, Krefeld. 23. XII. 10.

39 b. 281 268. Verfahren zur Herstellung elastischer oder plastischer Massen aus Glyzeringelatine und dergl.; Zusatz zu Patent Nr. 277 653. — Julius Stockhausen, Krefeld. 21. XII. 12.

22 h. 281 265. Verfahren zur Herstellung von Lacken aus Zellulosederivaten. — Zapon-Lack-Gesellschaft m. b. H., Berlin. 22. IV. 13.

39 b. 281 225. Verfahren zur Darstellung zelluloidähnlicher Massen. — Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 29. XI. 13.

39 a. 281 424. Vorrichtung zur Herstellung von Films oder Bändern aus in flüchtigen Lösungsmitteln gelösten Massen, beispielsweise Zelluloid. — Benno Borsykowski, Charlottenburg. 29. I. 11.

39 b. 281 454. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd in Gegenwart einer als Kondensationsmittel wirkenden Base. — Bakelite Gesellschaft m. b. H., Berlin. 15. X. 08. Priorität aus der Anmeldung in den Vereinigten Staaten von Amerika vom 15. X. 07. anerkannt.

12 o. 281 473. Verfahren zur Reinigung von Azeton. — Dr. Karl Joh. Freudenberg, Kiel. 21. IX. 13.

12 q. 281 419. Verfahren zur Wiedergewinnung des Aethers beim Eindampfen von ätherischen Tanninlösungen. — Nitritfabrik Akt.-Ges., Köpenick. 29. I. 13.

22 h. 281 452. Verfahren zur Herstellung eines Leinölfirnisersatzes; Zusatz zu Patent Nr. 272 465. — Fa. Ernst Ferd. Waentig, Großenhain, Sachsen. 28. II. 13.

Zur gefälligen Beachtung!

Mit der vorliegenden Doppel-Nummer 23/24 beendet die Zeitschrift **„KUNSTSTOFFE"** ihren **IV. Jahrgang.**

Wir bitten diejenigen Abonnenten, welche die Zeitschrift ohne unsere Vermittlung durch die Post beziehen, ihre Bestellung sogleich nach Empfang dieses Heftes zu erneuern, da die Post ohne Bestellung nicht liefert.

Abonnenten, welche die Zeitschrift durch den Buchhandel oder direkt vom Verlage beziehen, erhalten sie auch ohne Bestellung weiter; das Abonnement läuft, wenn nicht fünf Tage vor Beginn des Halbjahres die Abbestellung erfolgt, stillschweigend weiter.

München, Paul Heysestr. 26. **J. F. Lehmann's Verlag.**

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.